DEC 13 1929
CHEMICAL LIBRARY

1929 · NEUE FOLGE · BAND 123 · HEFT 10–12

# JOURNAL

FÜR

## PRAKTISCHE

# CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

*Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—*

Ausgegeben im November 1929

# Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kais. Tohoku-Universität in Sendai (Japan)

Mosuke Hayashi: Darstellung von Benzophenonderivaten. I. Teil: Chlorhydroxybenzophenone . . . . . 289

II. Teil: Chlorhydroxymethylbenzophenone . . . . . 299

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt Berlin-Dahlem

J. Houben: Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen. I.: Ketimide und Ketone aus Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, Naphthalin und Thiophen. Von J. Houben und Walter Fischer . . . . . 313

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd

Alfred Eckert und Josef Ganzmüller: Über 9-Aminofluoren . 330

Mitteilung aus dem Laborat. für organ. Chemie der Universität Athen (Direktor: Prof. Dr G. Matthaiopoulos)

G. Th. Matthaiopoulos und J. N. Zaganiaris: Über Acetonylsulfid 333

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

Otto Behaghel und Martin Rollmann: Zur Kenntnis einiger Aryl-selen-glykolsäuren . . . . . 336

Max Trautz: Nachtrag zu der Arbeit von M. Trautz und S. Pakschwer: Zur Kenntnis der Sulfid–Sulfat-Reaktion . . . . . 346

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

P. Pfeiffer, R. Seydel und A. Hansen: Über ein dreifaches Spiransystem . . . . . 347

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

D. Vorländer und Albert Lainau: Die Oxydation von Ammoniumsulfit zu Ammoniumsulfat mittelst Luft bei Gegenwart von Mineralsalzen. Mit 4 Figuren . . . . . 351

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kais. Tohoku-Universität in Sendai (Japan)

# Darstellung von Benzophenonderivaten

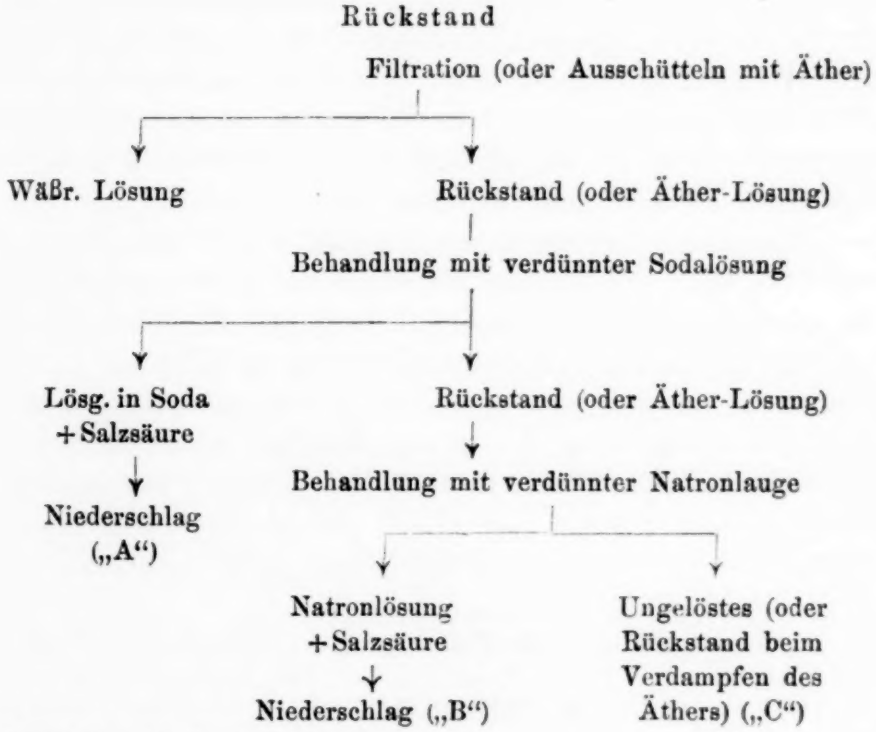
## I. Teil:

## Chlorhydroxybenzophenone

Von **Mosuke Hayashi**

(Eingegangen am 10. Juli 1929)

Benzoylchlorid wurde mit Chloranisol in Acetylen-tetrachlorid-Lösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert. Das Produkt wurde mit einem Überschuß von Salzsäure versetzt und mit Dampf destilliert. Der Rückstand wurde dann in folgender Weise getrennt:



Bei der Kondensation von Benzoylchlorid mit o-Chloranisol wurden folgende Substanzen isoliert: Chlorhydroxybenzophenon, Schmp. 180—180,5° (Substanz A), Chlormethoxybenzophenon, Schmp. 99—99,5°, und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 84—84,5° (aus Substanz C). Das Chlormethoxybenzophenon, Schmp. 99—99,5°, wurde auch durch Behandlung des Chlorhydroxybenzophenons, Schmp. 180—180,5°, mit Dimethylsulfat gewonnen.

Bei der Behandlung von Chlormethoxybenzophenon, Schmelzpunkt 99—99,5°, mit Aluminiumchlorid entstand Chlorhydroxybenzophenon, Schmp. 180—180,5°.

Im allgemeinen kondensieren sich Säurechloride mit Phenoläthern in p-Stellung zur Alkyloxygruppe, in einzelnen Fällen aber auch in o-Stellung.[1]) Infolgedessen kann man annehmen, daß das Chlormethoxybenzophenon vom Schmp. 99—99,5° das 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (I) ist. Blakey, Jones und Scarborough[2]) haben festgestellt, daß, wenn 4-Methoxybenzophenon in Eisessiglösung chloriert wird, das 3-Chlor-4-methoxybenzophenon vom Schmp. 98° gebildet wird. Diese Substanz wird mit dem von mir hergestellten Chlormethoxybenzophenon, Schmp. 99—99,5°, identisch sein. Dementsprechend wird auch das Chlorhydroxybenzophenon, Schmp. 180—180,5°, das 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon (II) sein. Die Tatsache, daß diese Substanz in verdünnter Sodalösung löslich ist, entspricht dem Umstand, daß das 3′-Chlor-4′-hydroxy-2-methylbenzophenon von demselben Reagens aufgenommen wird.

Das Molekulargewicht der Substanz vom Schmp. 84—84,5° war 313, 321, und die Analyse ergab die Formel $C_{20}H_{13}O_3Cl$. Sie ist daher das Benzoat des 4-Benzoyl-2-chlorphenols (III).

Kondensiert man Benzoylchlorid mit o-Chlorphenol, so erhält man die Substanz vom Schmp. 180—180,5°, löslich in verdünnter Sodalösung, ferner eine Substanz vom Schmp. 92,5° bis 93°, die sich in verdünnter Natronlösung löst und eine Substanz vom $Sdp._{3\ mm}$ 155—157°, die in verdünnter Natronlauge unlöslich ist. Die erstgenannte Substanz erwies sich

---

[1]) Houben-Weyl, Die Methoden d. org. Chemie, 2. Aufl. II, 647 und III, 394.

[2]) Journ. Chem. Soc. **1927**, 2867.

auf Grund des Mischschmelzpunktes als identisch mit 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon. Da die zweite Substanz von verdünnter Natronlauge aufgenommen wurde und die Analysen zu der Formel $C_{13}H_9O_2Cl$ führen, dürfte sie 3-Chlor-2-hydroxybenzophenon (IV) sein. Nencki und Stöber[1]) kondensierten Benzoylchlorid mit o-Chlorphenol in Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid und erhielten dabei ein Chlorhydroxybenzophenon, Schmp. 176°. Diese Substanz ist aller Wahrscheinlichkeit nach das oben erwähnte 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon vom Schmelzpunkt 180—180,5°. Die dritte Substanz vom $Sdp._{3\,mm}$ 155° bis 157°, die in verdünnten Laugen unlöslich ist, dürfte das Benzoat des 2-Chlorphenols (V) sein. Die Analysenzahlen stimmen genau zur Formel $C_{13}H_9O_2Cl$. Die Verbindung ist früher schon von Messow[2]) und Autenrieth[3]) hergestellt worden.

Durch Kondensation von Benzoylchlorid mit p-Chloranisol wurden zwei Stoffe erhalten, die bei 95—95,5° und bei 87° bis 87,5° schmolzen. Der erstere war in verdünnter Natronlauge löslich. Die Analyse führt zur Formel $C_{13}H_9O_2Cl$, und die Verbindung ist aus den Gründen, die beim o-Chloranisol angeführt worden sind, als 5-Chlor-2-hydroxybenzophenon (VI)[4]) anzusprechen. Die andere war unlöslich in verdünnter Lauge und hat nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung wie die erstere; sie ist das Benzoat des 4-Chlorphenols, das schon von verschiedenen Seiten beschrieben worden ist (VII).[5])

Durch Kondensation von Benzoylchlorid mit p-Chlorphenol wurde 5-Chlor-2-hydroxybenzophenon und 4-Chlorphenolbenzoat erhalten.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse dieser verschiedenen Reaktionen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

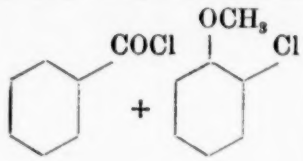
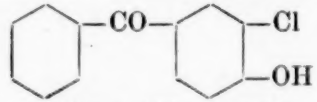
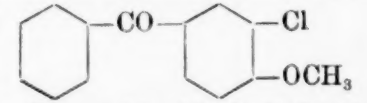
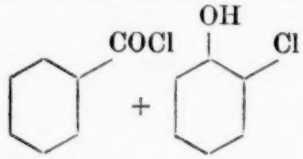
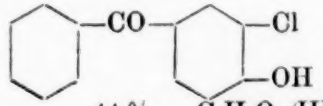
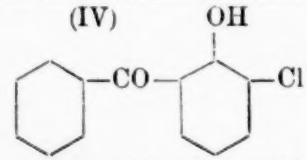
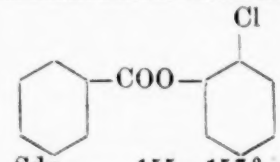
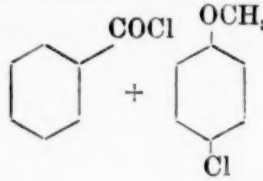
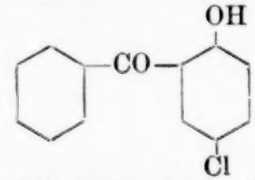
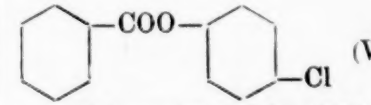
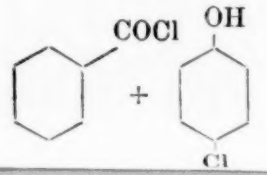
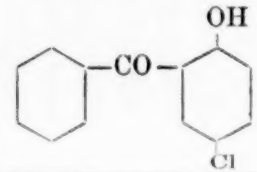
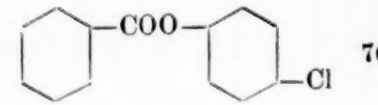
[1]) Ber. **30**, 1771—1772 (1897).

[2]) Jahresber. Fort. Chem. **1887**, 1301, Sdp. 213—214°.

[3]) Arch. Pharm. **233**, 31 (1895); Ber. **28**, Ref., 612 (1895); Chem. Zentralbl. **1895**, I, 835; Sdp. 314—316°.

[4]) Wittig, Ann. Chem. **446**, 198 (1926).

[5]) Vgl. Stenhouse, Ann. Chem. **53**, 96 (1845); Messo, Jahresber. Fort. Chem. **1887**, 1301; Autenrieth, Arch. Pharm. **233**, 31 (1895); (Ber. **28**, Ref., 613 (1895); Chem. Zentralbl. **1895**, I, 835); Autenrieth u. Mühlinghaus, Ber. **39**, 4102 (1906); Wohlleben, Ber. **42**, 4372 (1909).

| Ausgangsmaterial | Produkte (Ausbeuten in % berechnet auf Benzoylchlorid) | | |
|---|---|---|---|
| | Löslich in verdünnter $Na_2CO_3$-Lösung (A) | Löslich in verdünnter Natronlauge (B) | Unlöslich in verdünnter Natronlauge (C) |
|  |  Schmp. 180—180,5° 48,3 % (I) | |  (II) Schmp. 99—99,5°, 31,7 + 10,7 % Schmp. 84—84,5°, 1,2 % |
|  |  44 % $C_6H_5O$ (III) | (IV)  Schmp. 92,5—93°, 17 % |  (V) Sdp.$_{3\ mm}$ 155—157°, 30 % |
|  | |  (VI) Schmp. 95—95,5°, 60,5 % |  (VII) Schmp. 87—87,5°, 22 % |
|  | |  8,5 % |  76,5 % |

## Versuchsteil

### 1. Kondensation von Benzoylchlorid mit o-Chloranisol

18 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden allmählich zu einer Lösung von 18 g Benzoylchlorid ($Sdp._{17}$ 84—85°) und 16,5 g o-Chloranisol ($Sdp._{16}$ 90—91°) in 75 ccm Acetylentetrachlorid eingetragen; die Mischung wurde erwärmt und die Temperatur im Verlauf einer Stunde auf 120° gesteigert. Das Gemisch wurde bei 120—130° gehalten, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff annähernd beendigt war, wozu etwa drei Stunden gebraucht wurden. Nach der Abkühlung wurde Eiswasser hinzugegeben und nach dem Versetzen mit reichlich Salzsäure zur Vertreibung des Acetylentetrachlorids mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert und die Lösung in der auf Seite 289 beschriebenen Weise aufgearbeitet.

3-Chlor-4-hydroxybenzophenon (I). Aus dem Teil A wurden 13 g einer Substanz vom Schmp. 177—181° gewonnen, die in verdünnter Sodalösung löslich ist. Eine derartige Lösung wurde mit Tierkohle behandelt, filtriert und erneut mit Salzsäure gefällt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man säulenförmige Krystalle.

6,499 mg gaben 16,030 mg $CO_2$ und 2,435 mg $H_2O$.
7,477 mg „ 4,549 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{13}H_9O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,09 | 67,27 % |
| H | 3,90 | 4,19 „ |
| Cl | 15,25 | 15,05 „ |

Die Substanz schmilzt bei 180—181°, löst sich in der Wärme leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, weniger in der Kälte; die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist gering, noch geringer in Petroläther und in Wasser; von verdünnter Natronlauge oder Sodalösung wird sie leicht mit gelber Farbe aufgenommen.

3-Chlor-4-methoxybenzophenon (II). Aus der Lösung „B“ ließ sich keine Substanz gewinnen. Die Substanz C (15,5 g) war unlöslich in verdünnter Lauge; sie sinterte gegen 65°, war größtenteils bei 75° geschmolzen; um einen klaren Schmelzfluß zu erhalten, mußte aber bis 90° erhitzt werden.

Die Ausbeuten von „A“ und „C“ differierten je nach der angewandten Temperatur und der Erhitzungszeit. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol wurde aus „C“ 10 g rohes 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (Schmp. 98—99°) gewonnen. Nach der Abtrennung dieser Substanz hinterblieb etwa 4,5 g Rückstand (vgl. S. 295).

Das rohe 3-Chlor-4-methoxybenzophenon wurde in benzolischer Lösung mit Tierkohle behandelt und dann durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol in farblosen säulenförmigen Krystallen gewonnen.

4,278 mg gaben 10,701 mg $CO_2$ und 1,807 mg $H_2O$.
5,708 mg „ 3,259 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,14 | 68,22 % |
| H | 4,50 | 4,73 „ |
| Cl | 14,38 | 14,12 „ |

Der Körper schmilzt bei 99—99,5°; er löst sich leicht in heißem und kaltem Benzol, in heißem Eisessig und Alkohol; in diesen beiden Mitteln ist er in der Kälte etwas weniger löslich; ganz schwer löslich in Petroläther.

1 g 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon (I) wurde in 10 ccm einer 10 prozent. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dieses Kaliumsalz wurde in 50 ccm Toluol verteilt und unter Umschütteln mit 1,8 g Dimethylsulfat versetzt; dann wurde die Mischung allmählich zum Sieden erhitzt. Nach 4 stündigem Kochen wurde das Produkt mit 30 ccm der gleichen Kalilauge versetzt und zur Vertreibung des Toluols mit Dampf destilliert. Der Rückstand wurde abgekühlt und lieferte 0,75 g eines annähernd farblosen Niederschlages. Aus der Mutterlauge wurden 0,28 g unverändertes 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon zurückgewonnen. Der Niederschlag wurde durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt und bildete dann farblose Krystallsäulen vom Schmelzpunkt 99—99,5°, die sich nach der Mischschmelzpunktmethode als identisch mit 3-Chlor-4-methoxybenzophenon erwiesen. Rohes 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon (0,93 g) vom Schmelzpunkt 178—180° ließ sich isolieren, wenn eine Lösung von 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (1 g) in Acetylentetrachlorid

1 Stunde lang mit 1 g wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 100 bis 110° erhitzt wurde.

4-Benzoyl-2-chlorphenolbenzoat (III). Der oben erwähnte Rückstand (4,5 g) aus den Mutterlaugen des 3-Chlor-4-methoxybenzophenon ließ sich durch weitere Krystallisationen nur schwer reinigen. Er wurde daher in Acetylentetrachlorid (35 ccm) gelöst und mit 6 g Aluminiumchlorid 1 Stunde lang auf 100—110° erhitzt. Das Produkt wurde nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure (30 ccm) vermischt und durch Behandlung mit Wasserdampf vom Acetylentetrachlorid befreit. Der feste Rückstand wurde mit verdünnter Alkalilauge behandelt und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Es entstanden 3,2 g rohes 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon.

Die in Natron unlösliche Substanz (0,5 g), das 4-Benzoyl-2-chlorphenolbenzoat, schmolz roh bei 70—75° und wurde mehrfach als Alkohol krystallisiert. Sie bildete farblose, federförmige Krystalle vom Schmp. 84—84,5°.

I. 5,140 mg gaben 13,440 mg $CO_2$ und 1,904 mg $H_2O$.
II. 6,378 mg „ 16,724 mg $CO_2$ „ 2,334 mg $H_2O$.
7,345 mg „ 3,070 mg AgCl.
0,642 mg „ 7,128 mg Campher.
0,335 mg „ 5,575 mg „ .
Schmelzpunktserniedrigung: 11,5° und 7,5° C.

| | Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3Cl$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 71,31 | 71,31 | 71,51 % |
| H | 3,89 | 4,15 | 4,10 „ |
| Cl | 10,54 | 10,34 | — „ |
| Mol.-Gew. | 336,6 | 313 | 321 |

Die Substanz löst sich leicht in Benzol und Eisessig; weniger in Alkohol und schwer in Petroläther.

## 2. Kondensation von Benzoylchlorid mit o-Chlorphenol

18 g Benzoylchlorid wurde mit 15 g o-Chlorphenol in 75 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und unter den gleichen Bedingungen wie im vorstehenden Abschnitt durch 18 g Aluminiumchlorid kondensiert. Aus der Lösung wurde 12,5 g Substanz „A“ vom Schmp. 179—181° gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 180—181°

und das Produkt wurde durch Mischschmelzpunkt identifiziert als 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon.

3-Chlor-2-hydroxybenzophenon (IV). Die Substanz „B" vom Schmelzp. 90—92° wurde aus der Natronlaugelösung mit einer Ausbeute von 4,7 g isoliert. In benzolischer Lösung wurde sie mittels Tierkohle entfärbt und nach dem Abdestillieren des Benzols durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol die genannte Verbindung in treppenförmigen, schwach gelben Krystallen gewonnen. Beim Aufbewahren bekamen die Krystalle eine schöne gelbe Färbung.

5,725 mg gaben 14,106 mg $CO_2$ und 2,132 mg $H_2O$.
7,525 mg „ 4,706 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{13}H_9O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,09 | 67,20 % |
| H | 3,90 | 4,17 „ |
| Cl | 15,25 | 15,47 „ |

Die Verbindung schmilzt bei 92,5—93° und löst sich leicht in Benzol, in heißem Alkohol und heißem Eisessig. Auch von Petroläther wird sie deutlich aufgenommen. Die Lösung in verdünnter Alkalilauge ist schön gelb.

Durch Behandlung mit Dimethylsulfat wurde sie in der gleichen Weise wie das 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon in den Methyläther übergeführt; das Toluol wurde durch Wasserdampfdestillation abgetrieben. Der Rückstand blieb beim Abkühlen ölig; er wurde in Äther aufgenommen und diese Lösung mit verdünnter Lauge und mit Wasser behandelt. Nach dem Trocknen derselben mit Clorcalcium wurde abdestilliert. Es hinterblieb ein schwach gelbes Öl; Ausbeute 85%. Durch mehrfache Vakuumdestillation erhält man ein fast farbloses, viscoses Öl vom $Sdp._5$ 173—174°.

4,828 mg gaben 12,104 mg $CO_2$ und 2,057 mg $H_2O$.
7,266 mg „ 4,253 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,14 | 68,37 % |
| H | 4,50 | 4,77 „ |
| Cl | 14,38 | 14,48 „ |

Das Öl ist mit Alkohol, Benzol und Eisessig in allen Verhältnissen mischbar.

2-Chlorphenolbenzoat (V). Die Substanz „C" (9 g), die in Alkalilauge unlöslich ist, krystallisierte auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht; sie wurde durch mehrfache Destillation im Vakuum als ein farbloses, zähes Öl vom $Sdp._3$ 155—157°, mischbar mit Benzol, Alkohol oder Eisessig gewonnen.

4,695 mg gaben 11,560 mg $CO_2$ und 1,708 mg $H_2O$.
4,904 mg „ 3,012 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{13}H_9O_2Cl$ | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,09 | 67,16 % |
| H | 3,90 | 4,07 „ |
| Cl | 15,25 | 15,19 „ |

### 3. Kondensation von Benzoylchlorid mit p-Chloranisol

5,5 g Aluminiumchlorid wurde allmählich zu einer Lösung von 5,5 g Benzoylchlorid und 5 g p-Chloranisol ($Sdp._{25}$ 94–96°) in 25 ccm Acetylentetrachlorid eingetragen und das Produkt, wie schon beschrieben, aufgearbeitet.

5-Chlor-2-hydroxybenzophenon (VI). Aus dem Rohprodukt wurde keine in verdünnter Sodalösung lösliche Substanz „A" gewonnen. Die Substanz „B", die in verdünnter Natronlauge löslich ist, schmolz bei 89—93°; Ausbeute 5,5 g. Sie wurde in Benzollösung mit Tierkohle entfärbt und nach dem Abdestillieren des Benzols durch Krystallisation aus Alkohol in Form von schwachgelben, flachen Krystallen gewonnen; beim Aufbewahren färbten sich die Krystalle schön gelb.

5,426 mg gaben 13,377 mg $CO_2$ und 2,006 mg $H_2O$.
8,520 mg „ 5,200 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{13}H_9O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,09 | 67,24 % |
| H | 3,90 | 4,14 „ |
| Cl | 15,25 | 15,10 „ |

Die Verbindung schmilzt bei 95—95,5°. Sie löst sich leicht in Benzol, in der Hitze leicht in Eisessig und Alkohol, nur wenig in der Kälte; in Petroläther ist sie deutlich, in Wasser fast gar nicht löslich. Von kalter Alkalilauge und heißer verdünnter Sodalösung wird sie mit gelber Farbe, aber eben nicht reichlich aufgenommen.

Durch Behandlung mit Dimethylsulfat in der schon beschriebenen Weise entstand der Methyläther in annähernd quantitativer Ausbeute. Nach der Entfernung mit Tierkohle krystallisierte dieser Äther aus Alkohol in farblosen, nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 100,5—101°.

4,540 mg gaben 11,335 mg $CO_2$ und 1,909 mg $H_2O$.
7,384 mg „ 4,247 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,14 | 68,09 % |
| H | 4,50 | 4,71 „ |
| Cl | 14,38 | 14,23 „ |

Der Äther ist in Benzol und Eisessig leicht, etwas schwieriger in heißem Alkohol oder Petroläther löslich, fast nicht in Wasser.

4-Chlorphenolbenzoat (VII). Die in verdünnter Natronlauge unlösliche Substanz „C" schmilzt bei 86—87° (Ausbeute 2 g) und wurde nach der Entfärbung aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, flache Krystalle vom Schmp. 87—87,5°.

4,793 mg gaben 11,756 mg $CO_2$ und 1,725 mg $H_2O$.
5,786 mg „ 3,608 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{13}H_9O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,09 | 66,89 % |
| H | 3,90 | 4,03 „ |
| Cl | 15,25 | 15,43 „ |

Das Benzoat löst sich leicht in Benzol und Eisessig, deutlich in Alkohol und in Petroläther.

Durch einstündige Behandlung mit Aluminiumchlorid in Acetylentetrachloridlösung bei 100—110° blieb die Substanz unverändert.

### 4. Kondensation von Benzoylchlorid mit p-Chlorphenol

Durch die Kondensation von 7,5 g Benzoylchlorid mit 6,25 g p-Chlorphenol in 25 ccm Acetylentetrachlorid unter Zusatz von 7,5 g Aluminiumchlorid wurde keine Substanz „A" erhalten. Eine Substanz „B", die in verdünnter Natronlauge löslich war und bei 93—94° schmolz, entstand mit geringer Ausbeute (1 g). Der Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf 95—95,5° und das Produkt erwies sich durch Mischschmelzpunktsbestimmung als identisch mit 5-Chlor-

2-hydroxybenzophenon. Die Substanz „C" wurde mit einer Ausbeute von 9,5 g vom Schmp. 86—87° gewonnen und als 4-Chlorphenolbenzoat erkannt.

## II. Teil:

## Chlorhydroxymethylbenzophenone

Durch Kondensation von o-Toluylsäurechlorid mit o-Chloranisol wurde Chlorhydroxymethylbenzophenon, Schmp. 128° bis 129°, löslich in verdünnter Sodalösung und Chlormethoxymethylbenzophenon, Schmp. 106—106,5°, unlöslich in verdünnter Alkalilauge, gewonnen; die letztere Verbindung ließ sich auch aus der ersten durch Dimethylsulfat herstellen. Nach der allgemeinen Regel, die ich im ersten Teil dieser Arbeit mitgeteilt habe, wird die letztere Verbindung 3′-Chlor-4′-methoxy-2-methylbenzophenon oder die entsprechende 3′-Chlor-2′-methoxy-2-methylbenzophenon-Verbindung sein. Das Benzoylbenzoesäurederivat, das durch Oxydation des Chlormethoxymethylbenzophenons, Schmp. 106—106,5°, mit Kaliumpermanganat erhalten wurde, erwies sich als identisch mit 2-(3′-Chlor-4′-methoxybenzoyl)-benzoesäure (vgl. den noch nicht veröffentlichten Teil III, „Neue Isomerien bei Halogenhydroxybenzoyltoluylsäuren"). Somit hat das Chlormethoxymethylbenzophenon, Schmp. 106—106,5°, die Konstitution eines 3′-Chlor-4′-methoxy-2-methylbenzophenons (II) und die Substanz vom Schmp. 128° bis 129° ist die entsprechende Hydroxyverbindung.

Aus o-Toluylsäurechlorid und p-Chloranisol entstand nur das 5′-Chlor-2′-hydroxy-2-methylbenzophenon (III) vom Schmelzpunkt 67,5—68°.

Aus o-Toluylsäurechlorid und p-Chlorphenol wurden 5′-Chlor-2′-hydroxy-2-methylbenzophenon und eine Verbindung vom Schmp. 46,5—47° gewonnen. Entsprechend ihrer Unlöslichkeit in verdünnten Laugen und der Analyse, die zur Formel $C_{14}H_{11}O_2Cl$ führte, handelt es sich hier um 4-Chlorphenol-o-Toluylat (IV).

m-Toluylsäurechlorid und o-Chloranisol lieferten Chlorhydroxymethylbenzophenon, Schmp. 145—146°, löslich in verdünnter Sodalösung und Chlormethoxymethylbenzophenon,

Schmelzp. 105—105,5°, unlöslich in verdünnten Laugen. Die letztgenannte Verbindung ließ sich auch aus der ersten durch Dimethylsulfat herstellen.

Nach Analogie mit dem Verhalten des o-Toluylsäurechlorids ist es sehr wahrscheinlich, daß der ersteren Substanz die Formel eines 3′-Chlor-4′-hydroxy-3-methylbenzophenon (V) zukommt, während die letztere der entsprechende Methyläther (VI) ist.

Durch Kondensation von m-Toluylsäurechlorid mit p-Chloranisol entstand nur das 5′-Chlor-2′-hydroxy-3-methylbenzophenon (VII) vom Schmp. 106—106,5°, löslich in verdünnten Laugen.

Ich stelle die verschiedenen Substanzen in der folgenden Tab. II zusammen.

---

## Versuchsteil

### 1. Kondensation von o-Toluylsäurechlorid mit o-Chloranisol

2,3 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurde zu einer Lösung von 2,5 g o-Toluylsäurechlorid ($Sdp._{28}$ 109—113°) und 2,5 g o-Chloranisol ($Sdp._{16}$ 90—91°) in 10ccm Acetylentetrachlorid eingetragen und genau so weiter behandelt, wie das im Teil I für Benzoylchlorid beschrieben ist.

3′-Chlor-4′-hydroxy-2-methylbenzophenon (I). Die aus verdünnter Sodalösung erhaltene Substanz (1,1 g) schmolz ursprünglich bei 115—125°; nach der Behandlung mit Tierkohle und mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol wurden farblose, mikroskopische kleine Säulen vom Schmp. 128—129° erhalten.

5,193 mg gaben 13,001 mg $CO_2$ und 2,129 mg $H_2O$.
6,437 mg „ 3,690 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,14 | 68,28 % |
| H | 4,50 | 4,59 „ |
| Cl | 14,38 | 14,18 „ |

Die Substanz ist in Eisessig und Alkohol leicht, deutlich in Benzol, sehr wenig in Petroläther löslich. Von verdünnter Sodalösung wird sie mit gelber Farbe leicht aufgenommen.

Produkte (Ausbeute in % des angewandten Toluylsäurechlorids

| Ausgangsmaterial | Löslich in verdünnter $Na_2CO_3$-Lösung | Löslich in verdünnter Natronlauge | Unlöslich in verdünnter Natronlauge |
|---|---|---|---|
|  | (I)  Schmp. 128—129°, 25% | | (II)  Schmp. 106—106,5°, 58% |
|  | |  (III) Schmp. 67,5—68°, 49,7% | |
|  | |  19,7% | (IV)  Schmp. 46,5—47°, 78,7% |
|  | (V)  Schmp. 145—146°, 14,7% | | (VI)  Schmp. 105—105,5°, 81% |
|  | |  (VII) Schmp. 106—106,5°, 63% | |

3′-Chlor-4′-methoxy-2-methylbenzophenon (II). Eine in verdünnten Laugen lösliche Substanz wurde nicht erhalten. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine Verbindung vom Schmp. 105—107° (2,6 g), die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mikroskopisch farblose Nädelchen bildete.

5,539 mg gaben 14,074 mg $CO_2$ und 2,574 mg $H_2O$.
7,227 mg „ 3,998 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 69,08 | 69,30 % |
| H | 5,03 | 5,20 „ |
| Cl | 13,61 | 13,69 „ |

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 106° bis 106,5°; sie ist leicht in Benzol, deutlich in Eisessig, Alkohol und Petroläther löslich.

Die erstgenannte Hydroxyverbindung (0,5 g) wurde mit 10 prozent. Natronlauge (17 ccm) aufgenommen und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Xylol (20 ccm) suspendiert und 0,8 g Dimethylsulfat unter Schütteln hinzugefügt. Das Gemisch wurde langsam erhitzt und eine Stunde im Sieden gehalten; es wurde dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt, und das Xylol durch Dampfdestillation entfernt. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen; beim Verdampfen hinterblieben 0,52 g einer Verbindung vom Schmp. 104—106°, die sich durch Krystallisation aus Alkohol in die reine Methoxyverbindung (II) überführen ließen.

0,2 g 3′-Chlor-4′-methoxy-2-methylbenzophenon wurden 10 Stunden lang mit 30 ccm einer 1 prozent. Permanganatlösung gekocht. Der unlöslich gebliebene Anteil wurde nochmals mit 20 ccm der Permanganatlösung 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die vereinigten Lösungen wurden eingeengt; beim Zusatz von Salzsäure schied sich eine Verbindung vom Schmp. 160—165° aus; nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure schmolz sie bei 179—180° und wurde durch den Mischschmelzpunkt als reine 2-(3′-Chlor-4′-methoxybenzoyl)-benzoesäure erwiesen.

## 2. Kondensation von o-Toluylsäurechlorid mit p-Chloranisol

2,5 g o-Toluylsäurechlorid wurden mit dem gleichen Gewicht p-Chloranisol ($Sdp._{25}$ 94—96°) in 10 ccm Acetylentetrachlorid durch 2,3 g Aluminiumchlorid in der bereits beschriebenen Weise kondensiert. Es entstand in diesem Fall ausschließlich:

5'-Chlor-2'-hydroxy-2-methylbenzophenon (III). Die in verdünnten Laugen lösliche Substanz bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbe, hexagonale Krystallblättchen, die sich beim Aufbewahren intensiv gelb färbten.

6,215 mg gaben 15,580 mg $CO_2$ und 2,580 mg $H_2O$.
4,354 mg „ 2,529 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,14 | 68,37 % |
| H | 4,50 | 4,65 „ |
| Cl | 14,38 | 14,37 „ |

Die Verbindung schmilzt bei 67,5—68° und löst sich sehr leicht in Benzol, leicht in Eisessig und Petroläther, deutlich in Alkohol. Die Lösung in verdünnten Alkalien ist schön gelb, aber die Löslichkeit ist gering, so daß die Substanz praktisch in konz. Alkalilauge unlöslich erscheint.

Bei der Behandlung des Alkalisalzes der Hydroxyverbindung mit Dimethylsulfat wurde in annähernd theoretischer Ausbeute 5'-Chlor-2'-methoxymethylbenzophenon gewonnen, das in rohem Zustand bei 94—100°, nach dem Reinigen mit Tierkohle und umkrystallisiert aus Alkohol bei 101,5—102° schmolz und in farblosen mikroskopischen Säulchen erhalten wurde.

5,564 mg gaben 14,100 mg $CO_2$ und 2,568 mg $H_2O$.
4,019 mg „ 2,192 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 69,08 | 69,11 % |
| H | 5,03 | 5,17 „ |
| Cl | 13,61 | 13,49 „ |

Leicht löslich in Benzol, deutlich löslich in Eisessig und Alkohol, wenig in Petroläther.

### 3. Kondensation von o-Toluylsäurechlorid mit p-Chlorphenol

Zu einer Lösung von 8g o-Toluylsäurechlorid und der gleichen Menge p-Chlorphenol in Acetylentetrachlorid wurde Aluminiumchlorid hinzugegeben und die Mischung 2 Stunden lang auf 120—130° erhitzt; nach dem Abkühlen wurde mit Eiswasser verrührt und nach Zugabe eines Überschusses von Salzsäure mit Äther ausgezogen. Dieser Extrakt wurde ebenso weiter behandelt, wie beim Benzoylchlorid beschrieben worden ist. Eine in verdünnter Sodalösung lösliche Substanz entstand nicht; das in verdünnter Lauge lösliche Produkt schmolz roh bei 60—65° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 67,5—68°; es war also identisch mit 5′-Chlor-2′-hydroxy-2-methylbenzophenon.

4-Chlorphenol-o-Toluylat (IV). Der als Hauptprodukt entstandene, in verdünntem Alkali unlösliche Ester wurde mehrfach aus Petroläther (Sdp. 40—60°) umkrystallisiert und bildete dann farblose, federförmige Krystalle.

5,322 mg gaben 13,308 mg $CO_2$ und 2,221 mg $H_2O$.
4,829 mg „ 2,758 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,14 | 68,20 % |
| H | 4,50 | 4,67 „ |
| Cl | 14,38 | 14,13 „ |

Der Ester schmilzt bei 46,5—47°; er löst sich leicht in Benzol, Eisessig oder Alkohol und ist auch ziemleich leicht in Petroläther löslich.

### 4. Kondensation von m-Toluylsäurechlorid mit o-Chloranisol

15 g m-Toluylsäurechlorid ($Sdp._{23}$ 108—109°) wurden mit 16 g o-Chloranisol in 75 ccm Acetylentetrachlorid durch 13,8 g Aluminiumchlorid kondensiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet.

3′-Chlor-4′-hydroxy-3-methylbenzophenon (V). Die in verdünnter Sodalösung lösliche Substanz schmilzt roh bei 100—115°. Sie bildet nach dem Entfärben mit Tierkohle und

Umkrystallisieren aus Benzol farblose verästelte Krystalle, die bei 145—146° schmelzen.

5,978 mg gaben 14,953 mg $CO_2$ und 2,457 mg $H_2O$.
7,136 mg „ 4,125 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,14 | 68,22 % |
| H | 4,50 | 4,60 „ |
| Cl | 14,38 | 14,30 „ |

Leicht löslich in warmem und kaltem Eisessig oder Alkohol und heißem Benzol, wenig in Petroläther. Von Sodalösung wird das Produkt leicht mit schwachgelber Farbe aufgenommen.

3'-Chlor-4'-methoxy-3-methylbenzophenon (VI). Eine in verdünnter Alkalilauge lösliche Substanz wurde nicht gewonnen; das darin unlösliche Produkt schmolz roh bei 101° bis 103° und bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, federförmige Krystalle vom Schmp. 105—105,5°.

7,491 mg gaben 18,905 mg $CO_2$ und 3,402 mg $H_2O$.
5,782 mg „ 3,173 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 69,08 | 68,83 % |
| H | 5,03 | 5,08 „ |
| Cl | 13,61 | 13,58 „ |

Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Eisessig und in Alkohol, wenig löslich in Petroläther.

Aus der oben erwähnten Hydroxyverbindung wurde in der üblichen Weise durch Dimethylsulfat das 3'-Chlor-4'-methoxy-3-methylbenzophenon in annähernd theoretischer Ausbeute gewonnen.

Andererseits ließ sich Methyläther durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Acetylentetralösung fast quantitativ zu dem Phenol hydrolysieren.

### 5. Kondensation von m-Toluylsäurechlorid mit p-Chloranisol

3,5 g m-Toluylsäurechlorid wurden mit dem gleichen Gewicht p-Chloranisol in 20 ccm Acetylentetrachlorid durch 3,2 g Aluminiumchlorid umgesetzt. In diesem Fall konnte nach der beschriebenen Methode nur ein Produkt isoliert werden:

5′-Chlor-2′-hydroxy-3-methylbenzophenon (VII). Diese Verbindung war löslich in verdünnter Ätznatronlösung, sie schmolz roh bei 96—99° und wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form schwachgelber Krystallnadeln vom Schmp. 106—106,5° gewonnen; sie färben sich beim Aufbewahren schön gelb.

6,205 mg gaben 15,548 mg $CO_2$ und 2,578 mg $H_2O$.
4,709 mg „ 2,748 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,14 | 68,34 % |
| H | 4,50 | 4,65 „ |
| Cl | 14,38 | 14,44 „ |

Leicht löslich in Benzol, mäßig löslich in Eisessig oder Petroläther, ziemlich löslich in Alkohol. In verdünnten Alkalilaugen mit gelber Farbe nicht sehr löslich; in konz. Laugen praktisch unlöslich.

10 g der Hydroxyverbindung wurden mit Dimethylsulfat veräthert zu 5′-Chlor-2′-methoxy-3-methylbenzophenon. Der mit 90% Ausbeute entstehende Äther schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 70,5—71° und bildete farblose, hexagonale, mikroskopisch kleine Blättchen.

6,210 mg gaben 15,710 mg $CO_2$ und 2,766 mg $H_2O$.
6,157 mg „ 3,385 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 69,08 | 69,00 % |
| H | 5,03 | 4,98 „ |
| N | 13,61 | 13,60 „ |

Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Eisessig; mäßig in Alkohol oder Petroläther.

## III. Teil:

## Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anisol

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anisol ist bereits von Henry und von Autenrieth studiert worden[1], die die Bildung von reinem p-Chloranisol festgestellt haben.

[1] Henry, Ber. 2, 711 (1869); Autenrieth, Arch. Pharm. 233, 31 (1895).

Einen späteren Bericht habe ich nicht finden können, wohl aber konnte ich feststellen, daß bei der Kondensation des Autenriethschen Chloranisols mit Phthalsäureanhydrid kein einheitliches Produkt entstand; ich machte daher verschiedene Versuche, um die Zusammensetzung des Autenriethschen Chloranisols zu ergründen. Die Ergebnisse waren aber nicht sehr befriedigend; dagegen wurde durch die Kondensation jenes Anisols mit Säurechloriden Klarheit über seine Zusammensetzung geschaffen.

Bei der Kondensation des Autenriethschen Chloranisols mit Benzoylchlorid, o- oder m-Toluylsäurechlorid ergab sich folgendes:

Die Produkte, die entstehen sollten, wenn reines o-Chloranisol mit den Säurechloriden umgesetzt wurde, erhielt man bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in einer Ausbeute von 7—10%, mit o-Toluylsäurechlorid in 65—75% Ausbeute und mit m-Toluylsäurechlorid in 9% Ausbeute. Durch die Kondensation von Autenriethschem Chloranisol mit Phthalsäureanhydrid wurde 2-(3′-Chlor-4′-hydroxybenzoyl)-benzoesäure in etwa 5% Ausbeute isoliert.

In Berücksichtigung dieser Tatsache und der guten Ausbeuten von Benzophenon- oder Benzoyl–Benzoesäure-Derivaten bei der Kondensation von o-Chloranisol mit Benzoylchlorid s. den Aufsatz I) oder o- und m-Toluylsäurechlorid (Aufsatz II), oder Phthalsäureanhydrid, über die im noch nicht veröffentlichten IV. Aufsatz, „Eine neue Isomerie bei Halogenhydroxybenzoylbenzoesäuren", berichtet werden wird, dürfen wir schließen, daß das Autenriethsche p-Chloranisol mindestens 10% o-Chloranisol enthält.

Auch die Literaturangaben über die Siedepunkte der Chloranisole schwanken recht sehr; o-Chloranisol siedet bei 195° bis 196° und p-Chloranisol bei 197,7°; dementsprechend erscheint die Trennung der beiden Chloranisole durch fraktionierte Destillation sehr schwierig. Meine Versuche haben das auch bestätigt; jede Fraktion des Autenriethschen Chloranisols gab, auch nach mehrfacher Destillation, mit Benzoylchlorid kondensiert Chlorhydroxybenzophenone in ungefähr den gleichen Ausbeuteverhältnissen.

Durch Nitrierung von o-Chloranisol erhält man 2-Chlor-

4-nitroanisol[1]) und aus p-Chloranisol entstehen durch konz. Salpetersäure 4-Chlor-2-nitroanisol und 4-Chlor-2,6-dinitrophenol.[2])

Infolgedessen sollte bei der Nitrierung von Autenrieth-schem Chloranisol unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch dieser Nitroverbindungen erhalten werden. Es konnten aber nur 4-Chlor-2,6-dinitrophenol und 4-Chlor-2-nitroanisol gewonnen werden, während sich 2-Chlor-4-nitroanisol nicht nachweisen ließ. Versuche zur Trennung des Gemisches von 2-Chlor-4-nitroanisol und 4-Chlor-2-nitroanisol durch Wasserdampf führten nicht zum Ziele.

Wie ich bereits oben gesagt habe, ist es sehr schwierig, die Komponenten einer Mischung der Chloranisole zu trennen oder auch nur sie festzustellen. Verhältnismäßig leicht lassen sich aber die Benzophenonderivate trennen, so daß man auf diese Weise die Bestandteile qualitativ und quantitativ nachzuweisen vermag.

## Versuchsteil

Autenrieths p-Chloranisol. Kahlbaumsches Anisol wurde destilliert und die bei 150—153° unter 762 mm Druck übergehende Fraktion isoliert. 240 g dieses Anisols und 470 g Phosphorpentachlorid wurden in einem Destilliergefäß mit Kühler im Verlauf einer Stunde auf 80° und dann 3 Stunden lang auf 80—100° erhitzt. Als die Reaktion nachgelassen hatte, wurde das Gemisch weiter bis auf 130° erhitzt; dann wurde abgekühlt, mit Eiswasser verrührt, mit Äther extrahiert und diese Lösung zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Vakuumdestillation des Rückstandes der Ätherlösung wurde eine Fraktion (30 g) vom $Sdp._{14}$ 82—85° und

[1]) Fischli, Ber. **11**, 1463 (1878); Reverdin, Ber. **29**, 2598 (1896); Reverdin, Bl. [3] **17**, 118 (1897); Reverdin u. Eckard, Ber. **32**, 2622 (1899); Reverdin u. Eckard, Jahresber. Fort. Chem. **1899**, 1625.

[2]) Reverdin, Ber. **29**, 2599 (1896); Reverdin, Jahresber. Fort. Chem. **1896**, 1157; Reverdin, Bl. [3] **17**, 119 (1897); Reverdin u. Eckard, Ber. **32**, 2623 (1899); Reverdin u. Eckard, Jahresber. Fort. Chem. **1899**, 1625.

eine zweite (228 g) vom $Sdp._{14-20}$ 85—105° gewonnen. Da die Produkte einen üblen Geruch besaßen, wurde die letztere Fraktion nochmals mit Ätzlauge durchgeschüttelt, mit Wasserdampf destilliert, das Öl in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und fünfmal unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck destilliert. Weil dadurch der üble Geruch noch nicht beseitigt war, wurde diese Behandlung nochmals wiederholt. Bei der erneuten Vakuumdestillation entstanden drei Fraktionen. Die erste vom $Sdp._{17}$ 85° (5 g), die zweite vom $Sdp._{17}$ 85—87° (15 g) und die dritte vom $Sdp._{17}$ 87—89° (120 g). Alle waren schwach gelb und hatten keinen unangenehmen Geruch. Für die folgenden Versuche benutzte ich die Hauptfraktion vom $Sdp._{17}$ 87—89° als Autenrieths p-Chloranisol.

### α) Kondensation von Autenrieths Chloranisol mit Benzoylchlorid, o- und m-Toluylsäurechlorid

Die Einzelheiten sind in folgender Tabelle S. 310—311 enthalten.

Hierzu ist zu bemerken:

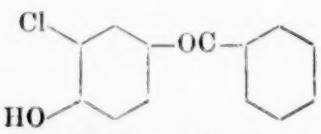
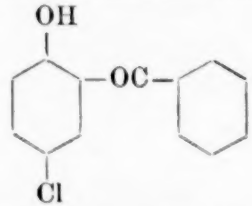
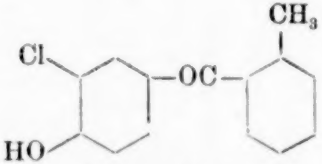
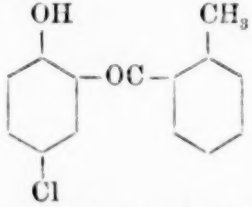
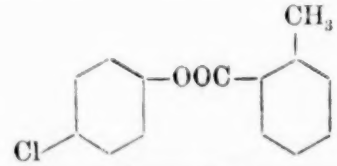
I. 17,5 g Aluminiumchlorid wurden zu einer Lösung von 17,5 g Benzoylchlorid und 16 g Autenrieths Chloranisol in 80 ccm Acetylentetrachlorid gegeben und das Produkt in der üblichen Weise aufgearbeitet.

IIa. Die Mengenverhältnisse waren: 21 g o-Toluylsäurechlorid, 20 g Chloranisol, 30 ccm Acetylentetrachlorid und 18 g Aluminiumchlorid.

IIb. Mengenverhältnisse: 12 g o-Toluylsäurechlorid, gelöst in 15 ccm Acetylentetrachlorid, vermischt mit 10 g Chloranisol; 12 g Aluminiumchlorid wurden zugefügt und das Gemenge 4 Stunden lang auf 95—100° erhitzt.

IIc. 10 g o-Toluylsäurechlorid, 10 g Chloranisol, 15 ccm Acetylentetrachlorid und 9 g Aluminiumchlorid wurden vier Stunden lang auf 65—75° erwärmt.

III. 11 g m-Toluylsäurechlorid und 10 g Chloranisol wurden in 15 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und mit 9 g Aluminiumchlorid im Laufe von 2 Stunden auf 100° und dann 3 Stunden auf 130—135° erhitzt.

| | Produkte (% der theoretischen Ausbeute berechnet auf Chloranisol) | | |
|---|---|---|---|
| | Löslich in verdünnter Sodalösung | Löslich in verdünnter Natronlauge | Unlöslich in verdünnter Natronlauge |
| I. Benzoylchlorid |  <br>roh; Schmp. 177—179°, 2 g (7,7%)<br>rein; aus Alkohol kryst.; Schmp. 180—180,5°, 1,5 g (5,7%) |  <br>roh; Schmp. 90—95°, 15 g (57,4%);<br>rein; aus Alkohol kryst.; Schmp. 95—95,5°, 13,5 g (46,7%) | <br>(roh; Schmp. 70—75°, 9,3 g; nach fraktionierter Krystallisation aus Alkohol)<br>rein; Schmp. 87—87,5°, 5,5 g (21,1%)<br>rein; Schmp. 84,5—85° 0,7 g (1,9%) |
| II. o-Toluylsäurechlorid a) |  <br>roh; Schmp. 115—119°, 2,2 g (6,4%)<br>rein; umkryst. aus Benzol; Schmp. 128—129°, 1,5 g (4,3%) |  <br>roh; Schmp. 50—65°, 21,7 g (62,8%);<br>rein; umkrystallisiert aus Alkohol; Schmp. 67,5 bis 68°, 15 g (43,3%) |  <br>rein; umkrystallisiert aus Alkohol; Schmp. 46,5—47°, 0,3 g (0,87%) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| II. o-Toluolsäurechlorid | b) | <br>rein; Schmp. 128—129°, 0,6 g (3,5%) | <br>rein; Schmp. 67,5—68°, 5 g (28,9%) |
| | c) | <br>rein; Schmp. 128—129°, 0,2 g (1,2%) | <br>rein; Schmp. 67,5—68°, 4,8 g (27,7%) |
| III. m-Toluylsäurechlorid | | <br>rein; Schmp. 145—146°, 1 g (5,8%) | <br>roh; Schmp. 95—100°, 10 g (57,8%)<br>rein; umkryst. aus Alkohol; Schmp. 106—106,5°, 7,5 g (43,3%) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | <br>rein; Schmp. 106—106,5°, 0,7 g (3,8%) | |
| | | <br>rein; Schmp. 106—106,5°, 1,05 g (5,8%) | <br>roh; 0,4 g (2,3%) |
| | | <br>roh; 0,5 g (2,8%) | |

### β) Kondensation von Autenrieths Chloranisol mit Phthalsäureanhydrid

25 g Aluminiumchlorid wurden zu einer Lösung von 10 g Phthalsäureanhydrid und 10 g Autenrieths Chloranisol in 50 ccm Acetylentetrachlorid gegeben und dann etwa eine Stunde auf 70° und 10 Stunden auf 70—75° erhitzt. Der Rückstand wurde mit Eiswasser verrührt, nach dem Zusatz von reichlich Salzsäure mit Dampf destilliert; das Zurückbleibende wurde in Äther aufgenommen.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit wurden 1,5 g Phthalsäure zurückgewonnen. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Sodalösung behandelt und diese mit Salzsäure angesäuert. Es entstand ein Niederschlag, der bei 175—185° unter Gasentwicklung schmolz.

Nachdem die Substanz mehrfach mit warmem Wasser dekantiert worden war, wurde sie fraktioniert aus Alkohol oder Benzol krystallisiert und in zwei Produkte geschieden. Das eine schmolz bei 195—198° (5 g), das andere bei 202—215° (2 g). Nach Krystallisation aus Eisessig erwies sich das erste als reine 2-(5′-Chlor-2′-hydroxybenzoyl)-benzoesäure (3 g = 15,5%), das andere als reine 2-(3′-Chlor-4′-hydroxybenzoyl)-benzoesäure (Ausbeute 0,9 g = 4,6%). Das Filtrat von dem oben erwähnten Niederschlag und die beim Dekantieren erhaltenen Lösungen wurden eingeengt und lieferten 2,5 g Phthalsäure.

Sendai, Juni 1928.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt in Berlin-Dahlem

# Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen

Von **J. Houben**

## I. Ketimide und Ketone aus Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, Naphthalin und Thiophen

Von **J. Houben** und **Walter Fischer**

(Eingegangen am 15. August 1929)

Das Gattermannsche Verfahren, Phenole und besonders deren Äther mit Blausäure und Chlorwasserstoff zu Phenol- bzw. Phenoläther-aldehyden zu kondensieren, hat sich bei den Polyphenolen, zumal solchen mit metaständigen Hydroxylgruppen wie Resorcin, Phloroglucin und Oxyhydrochinon, ohne weiteres auf Nitrile übertragen, das heißt um eine Polyphenolketon-synthese erweitern lassen.

Schwieriger erwies sich diese Erweiterung bei den freien Monophenolen, von denen zunächst nur ein zweikerniges, das $\alpha$-Naphthol, in dem gewünschten Sinne zur Umsetzung zu bringen war, während von den einkernigen lediglich die Äther, wie Anisol, Phenetol, o-, m- und p-Kresyläther — letzterer in Orthostellung zum Oxalkyl — reagierten. Die freien Monophenole entzogen sich vorerst der Kernsynthese durch Bildung von Acylimino-aryläthern, die sich bis jetzt weder in Ketimidophenole umlagern, noch auch — bemerkenswerterweise — im Kern zu Ketimido-phenyliminoäthern substituieren ließen.

Inzwischen konnten wir jedoch zeigen, wenn auch zunächst erst mit unserem „Testnitril", dem Trichloracetonitril, daß sich bei geeigneter Arbeitsweise auch die freien und einwertigen

Phenole der Benzolreihe sogar mit ausgezeichneten Ausbeuten in Ketimido- bzw. Ketonverbindungen verwandeln lassen, d. h. die Iminoätherbildung zugunsten der Kernsynthese fast völlig unterdrückt werden kann.[1]) Sobald es gelungen ist, auch andere Nitrile als das genannte mit den einkernigen Phenolen zu Ketimidophenolen zu kondensieren, so wie wir es beim $\alpha$-Naphthol schon mit fünf verschiedenen Nitrilen getan haben, kann die Übertragung der Gattermannschen Phenol-aldehydsynthese auf Nitrile als völlig durchgeführt gelten.

Die Möglichkeit der Bildung solcher Ketimidoverbindungen durch Umlagerung zwang uns zu eingehender Befassung mit den als Ausgangsstoffe für einen solchen Vorgang in Betracht kommenden Acyliminoarylathern, die wir nicht nur in Form ihrer Chlorhydrate, sondern sogar in freiem Zustande, selbst von Polyphenolen wie Brenzcatechin und Hydrochinon, erhalten konnten. Als wir jedoch bei sechsstündigem Erhitzen eines vollständig verflüssigten Systems, Trichloracetiminophenylätherchlorhydrat + Aluminiumchlorid in Benzol, mit überschüssigem Chlorwasserstoff in der Druckflasche auf 70° auch nicht zum allergeringsten Teile eine Umlagerung in das Ketimid erzielen konnten, während sich unsere Ketonsynthese schon bei Zimmertemperatur, ja bei 0° vollzieht, war es endgültig klargestellt, daß letztere nur durch unmittelbare Kernsubstitution aus Phenol und Nitril bzw. dem entsprechenden Chlorwasserstoffadditionsprodukt, unter Mitwirkung des Lösungsmittels zustande kommt.

Handelt es sich aber um direkte Kernsubstitutionen, so hat nach einer früheren Äußerung des einen von uns[2]) „bei der weitgehenden Ähnlichkeit der Acyl- und Acylimid-chloride miteinander unter diesen Umständen die Übertragung der Friedel-Craftsschen Synthese von den Acylchloriden auf ein Acylimidchlorid weniger Auffallendes als die Beschränkung dieser Erweiterung auf die an Sauerstoff oder vielleicht noch an Schwefel gebundenen Aryle".

Damit trat der Gedanke, der uns früher nur in der Ferne hatte vorschweben können, in den Vordergrund, solche Kernsynthesen von Ketonen auch durch Kondensation von

[1]) Vgl. die vorhergehende Arbeit, dieses Journ. **123**, 89 (1929).
[2]) J. Houben, Ber. **59**, 2879 (1926).

aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Naphthalin, sowie von heterocyclischen Verbindungen wie Thiophen usw. mit Nitrilen durchzuführen. Daß Gattermann derartige Versuche mit der Blausäure bzw. ihrem Sesquichlorhydrat ohne irgendeinen Erfolg angestellt hat[1]), war uns freilich bekannt. Eine ziemliche Vertrautheit mit der Eigenart der hier in Frage kommenden Reaktion und fortschreitende Verbesserung der Arbeitsweise brachte uns aber schon bei den ersten Versuchen, die wir am Benzol, Toluol, Mesitylen, Naphthalin, Thiophen usw. anstellten, einen vollen Erfolg, wobei uns mehr noch als der glatte Verlauf der Umsetzung die hohen Keton- bzw. Ketimidausbeuten überraschten, die wir gleich von Anfang an erzielten.

Mit diesen Ergebnissen ist der Synthese ein neues Feld erschlossen und sind wir über die Übertragung der Gattermannschen Phenol-aldehydsynthese erheblich hinausgegangen. Denn es handelt sich hier um einen nicht unwesentlichen Anbau der bekannten Friedel-Craftsschen Synthese, vor welcher unsere Methode den Vorteil voraus hat, durchweg bei mäßiger Wärme, ja bei Zimmertemperatur oder 0° zu verlaufen, in den entstehenden Ketimiden eine interessante, noch wenig untersuchte Zwischenstufe zu besitzen und je nach den Umständen die Isolierung des Umsetzungsproduktes als Ketimidchlorhydrat, Ketimid oder Keton zu gestatten. Außerdem entbehrt unsere Synthese des oft gewaltsamen Charakters der Friedel-Craftsschen, wie wir denn auch die dort häufig eintretende Verschiebung oder Abspaltung von Seitenketten, die nach Lacourt[2]) sogar bei 20° vor sich gehen kann, bisher nicht beobachten konnten.

Natürlich machen wir jetzt auch Versuche, Blausäure, Brom- und Chlor-cyan sowie eine Anzahl anderer Nitrile, Dicyan, Säurecyanide und Cyan-fettsäuren mit ihren Abkömmlingen dieser Reaktion zu unterwerfen, und werden systematich nicht nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern auch ihre verschiedenen Derivate samt den heterocyclischen Verbindungen auf ihre Kernkondensierbarkeit mit Nitrilen unter-

[1]) L. Gattermann u. K. Schnitzspahn, Ber. **31**, 1770 (1898).
[2]) Chem. Zentralbl. **1929**, I, 2046.

suchen. Daß wir hier auf positive Ergebnisse rechnen dürfen, zeigt der zunächst untersuchte Fall des Thiophens, das sich glatt in $\alpha$-Trichloraceto-thiënon überführen ließ.

Bei der näheren Untersuchung der chemischen Eigenschaften der von uns dargestellten Ketimine fanden wir eine zweite, uns stark interessierende Reaktion. Sie vollzieht sich bei der Behandlung der aromatischen Trichloracetimidoverbindungen mit alkoholischem oder warmem wäßrigem Alkali, in besonders charakteristischer Weise aber auch beim Stehenlassen ätherischer usw. Lösungen mit ganz geringen Mengen pulverförmigen Ätzalkalis und besteht in einer mehr oder weniger glatten Spaltung des betreffenden Ketimins in Chloroform und Nitril:

$$Ar.C(:NH)CCl_3 \xrightarrow{+KOH} Ar.CN + CHCl_3$$

Es handelt sich um einen durch das Alkali katalysierten Molekülzerfall, wobei das Alkali als der Katalysator vollständig unverändert bleibt, auch die intermediäre Bildung etwa einer Imidkaliumverbindung $Ar.C(:NK)CCl_3$ bis jetzt nicht nachgewiesen oder beobachtet werden konnte. Dieser Zerfall gibt in Verbindung mit der von uns beschriebenen kernsynthetischen Methode ein neues Verfahren zur Einführung der Cyangruppe in aromatische Verbindungen an die Hand: Man kondensiert mit Trichloracetonitril zur Trichloracetimidoverbindung und spaltet diese mit Ätzalkali in Chloroform und das entsprechende Arylcyanid. Wir haben die neue Methode bereits benutzt, um einige, bisher noch unbekannte Nitrile aufzubauen, und hoffen, darüber demnächst berichten zu können. Das Verfahren ist uns um so erwünschter, als uns gerade die Nitrile als Bausteine für unsere Ketonsynthesen dienen.

Die weitere Bearbeitung des neu erschlossenen Gebiets behalten wir uns ausdrücklich vor und erwarten, hierbei nicht gestört oder zu Einsprüchen gezwungen zu werden, wie sie die fälschlich sogenannte „Hoeschsche Reaktion“ zur Folge gehabt hat.

Als Vorbild unserer Synthese betrachten wir die von R. Scholl und seiner Schule ausgeführten Aldoximierungen

der Benzolkohlenwasserstoffe mittels Knallquecksilbers.[1]) Bei späterer Gelegenheit werden wir hierauf eingehender zu sprechen kommen müssen, weshalb wir hier davon absehen.

## Beschreibung der Versuche

### Untersuchung der Umlagerungsfähigkeit von Trichloracetiminophenylätherchlorhydrat

1. Versuch. 27 g Trichloracetiminophenylätherchlorhydrat, dargestellt aus 9,5 g Phenol, 11 ccm Trichloracetonitril, 20 ccm Äther durch Einleiten von Chlorwasserstoff, gewaschen und getrocknet, wurden mit vielen massiven Glaskugeln und 20 ccm Benzol versetzt, wobei eine wesentliche Verflüssigung nicht zu beobachten war. Es wurden jetzt 26 g unter Petroläther feingepulvertes Aluminiumchlorid hinzugegeben, worauf nach kurzem Schütteln plötzliche Erwärmung und völlige Verflüssigung eintrat und sich eine braune, leichtbewegliche Lösung bildete, die mit Chlorwasserstoff gesättigt und sodann 14 Tage verschlossen aufbewahrt wurde. Nach dieser Zeit wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen, rasch mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, der alkalische Auszug zum Sieden erhitzt, angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Es fand sich keine p-Oxybenzoesäure vor, womit der Beweis geliefert war, daß eine Umlagerung oder Umwandlung des Iminoäthersalzes in p-Trichloracetiminophenol-hydrochlorid

$$Cl_3C.C(OC_6H_5):NH, HCl \longrightarrow Cl_3C.C(C_6H_4.OH):NH, HCl$$

nicht eingetreten war. Denn das Trichlorketimid hätte beim Erhitzen mit verdünntem Alkali unter Chloroformabspaltung p-Oxybenzoesäure erzeugen müssen.

2. Versuch. 27 g wie oben bereitetes Trichloracetiminophenylätherchlorhydrat wurden mit nur 10 ccm Benzol und 26 g Aluminiumchlorid verflüssigt, die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und in der Druckflasche 6 Stunden lang auf 70° erhitzt, dann wie oben aufgearbeitet, aber keine Spur p-Oxy-

[1]) Zum Beispiel Scholl, Ber. 32, 3492 (1899); 36, 10 (1903); Scholl u. Kačer, Ber. 36, 322 (1903) usw.

benzoesäure gefunden. Im Hinblick auf den nächsten Versuch ist bemerkenswert, daß auch keine Benzoesäure gefunden wurde, wie sie an sich durch Umsetzung des Benzols mit Aluminiumchlorid und mit durch den Zerfall des Iminoäthers etwa entstehendem Nitril sich hätte beim Erwärmen mit Alkali bilden können. Wenn also der früher schon von uns berichtete [1]), beim Erhitzen eintretende Zerfall des Iminoäthersalzes in Trichloracetonitril, Phenol und Chlorwasserstoff eingetreten ist, muß das Nitril durch Polymerisation seine Reaktivität eingebüßt haben.

### Synthese von $\omega$-Trichloracetophenon, $C_6H_5.COCCl_3$, aus Benzol und Trichloracetonitril

26 g feingepulvertes Aluminiumchlorid werden mit 20 ccm Benzol übergossen und 10 ccm Trichloracetonitril zugefügt, das Gemisch im Rundkolben an einen Kippschen Chlorwasserstoffentwickler (Salmiak und konz. Schwefelsäure) angeschlossen und durch das bis über die Oberfläche geführte, aber nicht eintauchende Zuleitungsrohr die Luft aus dem Kolben durch Chlorwasserstoff verdrängt. Der Bedarf an letzterem ist dann zunächst gering, so daß beim Schütteln oder schwachem Erwärmen leicht ein Druck in dem verschlossenen Kolben entsteht. Trotzdem muß allmählich etwas Wärme zugeführt und gleichzeitig Chlorwasserstoff eingepreßt werden, was endlich die Reaktion in einen immer schneller werdenden Gang bringt. Allmählich kann man das Wasserbad auf etwa 70° erwärmen, ohne daß ein Druck im Reaktionskolben, kenntlich durch eine Rückwanderung von Chlorwasserstoff durch die zwischengeschaltete, mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche, sich bemerkbar macht. [Zur Technik des HCl-Einleitens vergleiche man Houben und Fischer, Ber. **60**, 1766 (1927)]. In etwa 30 Min. geht alles Aluminiumchlorid mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Man läßt 2 Tage stehen, gießt auf Eis, fügt Äther hinzu, trennt die ätherische Schicht ab, wäscht einmal mit Wasser und dampft Äther und Benzol ab. Den Rückstand löst man in Petroläther, filtriert vom Trichloracetamid ab und verdunstet das Lösungsmittel. Das zurückbleibende Keton [2]) geht unter

[1]) Ber. 60, 1764 (1927).
[2]) Vgl. Gautier, Ann. chim. phys. (6) **14**, 396 (1888).

15 mm Druck bei 120—121° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 70% der theoretischen über. Beim Kochen mit Natronlauge spaltet es sich glatt in Chloroform und Benzoesäure, die sich also auf diese Weise bequem aus Benzol herstellen läßt.

### Synthese von ω-Trichlormethyl-p-tolylketon, $Cl_3C.CO.C_6H_4.CH_3$, aus Toluol und Trichloracetonitril

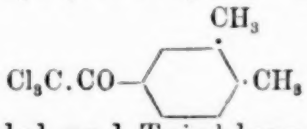
Es wird wie beim Benzolversuch gearbeitet unter Verwendung von 22 ccm Toluol statt des Benzols. Die Reaktion kommt hier beim Schütteln rasch in Gang und wird bald so heftig, daß öfters mit Wasser gekühlt werden muß. Die Aufarbeitung kann schon am anderen Tage erfolgen und wird wie beim Benzol vorgenommen; nur die Trennung von Trichloracetamid fällt fort. Man erhält das bis jetzt noch nicht beschriebene Keton bei der Destillation im Vakuum als stark riechende Flüssigkeit vom $Sdp._{10}$ 137° und vom $Sdp._{20}$ 144° in einer Ausbeute von 93% der Theorie. An seiner chemischen Konstitution als derjenigen eines p-Ketons kann ein Zweifel nicht bestehen. Denn es spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Natronlauge glatt in Chloroform und p-Toluylsäure vom Schmp. 176—178° (nach Krystallisation aus Wasser).

0,1384 g gaben 0,2514 g AgCl (Carius).

| Berechnet für $C_9H_7OCl_3$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl | 44,82 | 44,94% |

Diese Synthese gibt also zugleich ein einfaches und ergiebiges Verfahren zur Darstellung von p-Toluylsäure aus Toluol an die Hand, wobei als Nebenprodukt quantitativ Chloroform gewonnen werden kann, wenn die Zersetzung des Trichlorketons mit genügend verdünnter Alkalilauge vorgenommen wird.

### Synthese von Trichlormethyl-(dimethyl-3,4-phenyl)-keton




### aus o-Xylol und Trichloracetonitril

13 g feingepulvertes Aluminiumchlorid werden unter Eiskühlung erst mit 12,3 ccm o-Xylol, dann mit 10 ccm Trichlor-

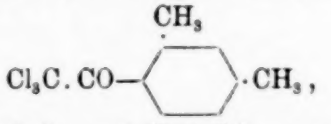
acetonitril versetzt und dem zuerst ziemlich steifen Brei unter Kühlung erst mit Eis, dann mit Wasser Chlorwasserstoff zugeleitet, wobei allmählich unter Braunfärbung Verflüssigung eintritt. Am nächsten Tage war die Flüssigkeit infolge Ausscheidung eines Ketimidchlorhydrat–Aluminiumchlorid-Doppelsalzes fast völlig erstarrt. Sie wurde durch Zugabe von Äther verflüssigt, auf Eis gegeben und weiter in der oben beim Benzolversuch beschriebenen Weise aufgearbeitet. So erhielt man ein durch Trichloracetamid und andere Verunreinigungen noch stark getrübtes Keton, das aber einen ziemlich scharfen Siedepunkt von 157—158° bei 11 mm Druck zeigte und in einer Ausbeute von 60 % der theoretischen erhalten wurde. Zur Reinigung wurde es etwa 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann abermals im Vakuum fraktioniert und in drei Fraktionen vom Sdp. 165—167°, 167—168° und 168—170° bei 16 mm Druck aufgefangen. Die Mittelfraktion war die weitaus überwiegende und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1779 g gaben 0,3030 g AgCl (Carius).

| Berechnet für $C_{13}H_9OCl_3$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl | 42,31 | 42,13 % |

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge zerfiel sie glatt in Dimethyl-3,4-benzoesäure und Chloroform. Die Säure, mit Wasser gewaschen, aber nicht umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 164—165° (Cap.), während die Angaben der Literatur 163°, 164° und 166° lauten.

### Synthese von Trichlormethyl-(dimethyl-2,4-phenyl)-keton,



### aus m-Xylol und Trichloracetonitril

26 g gepulvertes Aluminiumchlorid, 12,3 ccm m-Xylol und 10 ccm Trichloracetonitril wurden unter Eiskühlung zusammengegeben und unter gleicher Kühlung Chlorwasserstoff zugeleitet. Das verflüssigte, orangebraune Gemisch blieb bis zur Aufarbeitung 2 Tage lang in Wasserkühlung stehen, ohne zu erstarren. Die bereits beschriebene Aufarbeitung (s. oben beim

Benzolversuch) lieferte ein sehr trübes Rohketon vom $Sdp._{18}$ 154—156° in einer Ausbeute von 94% der Theorie. Unterbleibt die Kühlung, so färbt sich die Reaktionsmasse sehr dunkel, und man erhält ein etwas dunkler gefärbtes Keton in freilich fast der gleichen Ausbeute. Zur Reinigung wird in viel Petroläther aufgenommen, vom Ungelösten, das in fester Form zurückbleibt, abfiltriert und abermals im Vakuum destilliert. Es fand sich dann der Sdp. 150—152° bei 14 mm.

Zur Gewinnung des entsprechenden Ketimidchlorhydrats wurde ein ähnlich wie vorhin bereiteter Ansatz aus 26 g Aluminiumchlorid, 37 ccm m-Xylol und 20 ccm Nitril nach dreitägigem Stehen mit überschüssigem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung mit eiskaltem Äther verdünnt, sodann unter kräftigem Turbinieren auf so viel gestoßenes Eis gegossen, daß noch nach Zersetzung der Reaktionsmasse davon vorhanden war. Man trennte dann die ätherische Schicht sofort von der wäßrigen, goß sie eiskalt auf wasserfreies Natriumsulfatpulver und ersetzte dieses nach kurzer Zeit durch frisches Salz. Nach einigen Stunden wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, wodurch feinverteilter und schwer filtrierbarer Salmiak ausfiel. Der Äther hatte also noch Wasser enthalten, wodurch ein Teil des Ketimidchlorhydrats in Keton und Salmiak zersetzt worden war. Die noch reichlich Chlorwasserstoff enthaltende, vom Salmiak befreite Mutterlauge setzte bei zweitägigem Verweilen im Eisschrank unter Feuchtigkeitsabschluß große derbe Krystalle des Ketimidsalzes ab, das gegen Feuchtigkeit geschützt abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug etwa 7% der Theorie an analysenreinem Salz, das einer Chlorbestimmung unterzogen wurde.

0,4107 g verbrauchten 14,52 ccm n/10-Silbernitratlösung.

| Berechnet für $C_{10}H_{11}NCl_4$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl (ion.) | 12,37 | 12,54% |

Die Mutterlauge wurde nach mehrtägigem Stehen an der Luft eingedampft, der Rückstand einige Stunden mit verdünnter Salzsäure gekocht und im Vakuum fraktioniert. Das Keton ging mit dem $Sdp._{16}$ 151° in einer Menge von 27 g über, was einer Ausbeute von 54% der Theorie entspricht. Da aus Vor- und Nachlauf noch die Carbonsäure in einer Ausbeute

von 17% der Theorie zu gewinnen war, betrug die Gesamtausbeute bei diesem Versuch 78% der theoretischen.

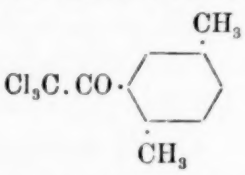
Aus der Fraktion vom $Sdp._{16}$ 151° mit verdünnter Natronlauge hergestellte und zweimal aus Wasser umkrystallisierte Dimethyl-2,4-benzoesäure schmolz bei 123—127° (Cap.), während die Literaturangaben auf 125°, 126° und 127° lauten.

Daß diese Fraktion aus analysenreinem Trichloraceto-m-xylol bestand, bestätigte weiter die Chlorbestimmung nach Carius.

0,1558 g gaben 0,2660 g AgCl.

| Berechnet für $C_{10}H_9OCl_3$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl | 42,31 | 42,24 % |

## Kondensation von p-Xylol mit Trichloracetonitril. Synthese von Trichloraceto-p-xylol,



13 g Aluminiumchlorid, 12,3 ccm p-Xylol und 10 ccm Trichloracetonitril, unter Eiskühlung zusammengegeben und an den Chlorwasserstoffentwickler angeschlossen, bildeten anfangs einen sehr steifen Brei, in welchem sich das Aluminiumchlorid jedoch langsam löste, was durch stundenlanges Erwärmen bis auf 70° Wasserbadtemperatur beschleunigt wurde. Der Chlorwasserstoffbedarf des Gemisches blieb aber stets mäßig. Die Aufarbeitung wurde nach zweitägigem Stehen wie beim o-Xylol durchgeführt. Nur empfiehlt es sich, die entstandenen reichlichen Mengen von Trichloracetamid vor der Destillation durch viel Petroläther herauszufällen und den Petroläther aus dem Filtrat wieder zu verdampfen. Die Vakuumdestillation liefert dann ein schwach gelbstichiges, flüssiges Keton vom $Sdp._{16}$ 150 bis 155° in einer Ausbeute von etwa 30% der Theorie und von wenig charakteristischem Geruche.

Anscheinend kann in diesem Produkt nichts anderes vorliegen als ein Trichloraceto-p-xylol, womit bewiesen wäre, daß die Einführung der Ketimidogruppe auch in o-Stellung zu Kohlenwasserstoffresten ebenso möglich ist wie zu Oxalkyl-

gruppen. Das letztere beobachteten wir beim p-Kresyläther[1]), wobei wir neuerdings sogar namhafte Ausbeute erzielen konnten (71% statt der früher angegebenen von etwa 10%).

Für die weitere Untersuchung war die verhältnismäßig geringe Ausbeute von nur etwa 30% ungünstig. Wir bemühten uns deshalb um ihre Verbesserung mit dem Erfolge, daß wir sie bis auf 83% steigern konnten, indem wir, wie folgt, verfuhren:

26 g Aluminiumchlorid, 10 ccm Chlorbenzol, 12,5 ccm p-Xylol und 10 ccm Trichloracetonitril werden gleich nach dem Zusammengeben mit Chlorwasserstoff behandelt, wobei dauernd geschüttelt wird und von selbst Erwärmung auftritt. Das Chlorbenzol reagiert zum Unterschiede vom Benzol unter diesen Bedingungen mit dem Nitril fast nicht und hat sich uns bei ähnlichen Versuchen inzwischen wiederholt ausgezeichnet bewährt. Es kommt ihm vielleicht eine größere Bedeutung als die eines einfachen Lösungs- oder Verdünnungsmittels zu, weil es mit Aluminiumchlorid, Nitril und HCl unter Erwärmung eine Verbindung bildet. Das oben angegebene Gemisch wird rasch braunrot und breiig, nach einiger Zeit aber wieder flüssiger. Sobald die Erwärmung und Aufnahme von Chlorwasserstoff nachgelassen hat, erwärmt man einige Stunden durch ein Bad von 50—60°, läßt dann 2 Tage stehen und arbeitet, wie beim m-Xylolversuch im 2. Absatz angegeben, auf mit der Abänderung, daß man die ätherische Lösung, statt HCl einzuleiten, vom Äther durch Abdampfen befreit, mit viel Petroläther versetzt, vom Trichloracetamid abfiltriert und den Rückstand der Petrolätherlösung im Vakuum fraktioniert, das Destillat vom $Sdp._{16}$ 145—160°, das ein Gemisch von Ketimid und Keton ist, wieder in Petroläther löst und nach Abtrennung einer ungelöst bleibenden Verunreinigung bis zur Sättigung HCl einleitet. Das ausfallende Ketimidchlorhydrat, abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet, stellt ein zartgelbes, hygroskopisches Pulver vor, das sich am Licht bräunt und bei raschem Erhitzen gegen 125—129° unter Zersetzung schmilzt. Die Ausbeute betrug 39% der Theorie.

[1]) Ber. 60, 1768 (1927).

0,4184 g verbrauchten 14,33 ccm n/10-Silbernitratlösung.

| Berechnet für $C_{10}H_{11}NCl_4$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl (ion) | 12,36 | 12,15 % |

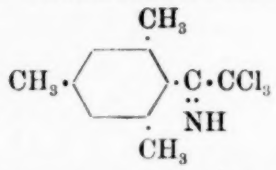
Die petrolätherische Mutterlauge wurde eingedunstet, der Rückstand etwa 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann im Vakuum destilliert und neben geringen Vor- und Nachläufen, $Sdp._{17}$ 140—148° und $Sdp._{17}$ 150—155°, eine Hauptfraktion vom $Sdp._{17}$ 148—150° aufgefangen. Alle drei Fraktionen bestanden im wesentlichen aus Trichloraceto-p-xylol. Die Ausbeute betrug 44 % der theoretischen, so daß die Gesamtausbeute 83 % ausmacht.

0,1963 g gaben 0,3337 g AgCl (Carius).

| Berechnet für $C_{10}H_9OCl_3$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl | 42,31 | 42,05 % |

Die Spaltung des Ketons mit Alkali ergab eine unscharf schmelzende Säure, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren jedoch den in der Literatur angegebenen Schmp. 132° (korr.) mit 130—132,5° (korr.) (Cap.) erreichte. Damit ist bewiesen, daß die Trichloracetimido- bzw. Trichloracetylgruppe nach diesem Verfahren in aromatische Kohlenwasserstoffe mit recht guter Ausbeute auch in o-Stellung zu vorhandenen Substituenten eingeführt werden kann, womit sich der Synthese weitere Möglichkeiten eröffnen.

### Kondensation von Mesitylen mit Trichloracetonitril. Synthese von Trichloracetimidomesitylen,




26 g Aluminiumchlorid, 28 ccm Mesitylen und 10 ccm Trichloracetonitril wurden unter Kühlung zusammengegeben, mit Glasperlen versetzt und zunächst unter Eiskühlung Chlorwasserstoff zugeleitet, wobei ein sehr dicker Brei entstand, dessen Zerfließen durch Erwärmen auf 30—40° eingeleitet wurde. Nach dem Abklingen der Reaktion kühlte man ab und fügte vorsichtig in kleinen Anteilen weitere 10 ccm Nitril hinzu, wodurch der Bedarf an Chlorwasserstoff kräftig anstieg und die Masse zugleich viel zäher wurde. Nach 2 Tagen

wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet, wegen der hier besonders großen Beständigkeit des Ketimids jedoch ohne die besondere Vorsicht wie etwa beim m-Xylol. Der ätherische Auszug muß gut mit Wasser gewaschen werden. Bei der Vakuumdestillation geht dann das rohe Ketimid als Mittelfraktion unter 15 mm Druck zwischen 160 und 170° über in einer Ausbeute von 68% der Theorie. Durch nochmalige Destillation und Abtrennen eines geringen Vor- und Nachlaufs erhält man es reiner vom $Sdp._{13}$ 165°.

Erheblich bequemer ist die Isolierung des Reaktionsproduktes als Ketimidchlorhydrat. Man leitet zu diesem Zweck in den sorgfältig mit Natriumsulfat entwässerten ätherischen Auszug Chlorwasserstoff, jedoch nicht bis zur Sättigung, sondern nur so lange, als sich die Menge des nach dem Impfen körnig ausfallenden Chlorhydrats noch vermehrt. Sonst kann bei hinreichendem Überschuß von Chlorwasserstoff alles wieder in Lösung gehen. Ein geringer Überschuß wird aber leicht durch Zugabe von Petroläther unschädlich gemacht. Man saugt das Chlorhydrat unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ab, wäscht mehrmals mit Petroläther und bewahrt es zunächst im schwachevakuierten, dann im nichtevakuierten Exsiccator auf. Es verliert leicht etwas HCl und gab deshalb bei der Analyse keinen gut stimmenden Wert.

0,4566 g verbrauchten 14,50 ccm n/10-Silbernitrat.

| Berechnet für $C_{11}H_{13}NCl_4$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl (ion) | 11,77 | 11,26 % |

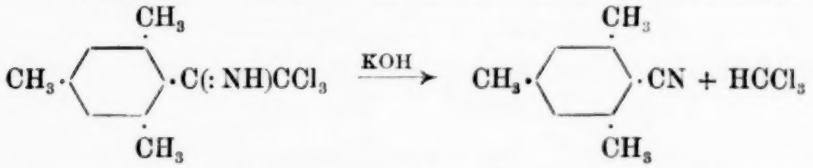
Aus der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen Chlorhydrat gewinnen. Nach diesem Verfahren beträgt die Gesamtausbeute 73%. Das rohe Chlorhydrat bildet körnige Krystalle, die nicht so rein und hellgelb aussehen wie das Produkt, welches man aus destilliertem Ketimin darstellen kann und welches bei raschem Erhitzen unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung bei 128—130° (Cap.) schmilzt. Beim Verreiben mit Wasser wird es völlig zu Ketimin und Salzsäure hydrolysiert, indem es zerfließt. So läßt sich das freie Ketimin leicht durch Schütteln mit Wasser und Petroläther gewinnen und aus der petrolätherischen Lösung durch Destillation im Vakuum als farblose Flüssigkeit vom oben angegebenen Siedepunkt erhalten.

Für die Stickstoffbestimmung wurde das Ketimin im Hochvakuum destilliert. Es zeigte den $Sdp._{0,5}$ etwa 135—139°.

0,2505 g gaben 11,45 ccm N bei 20° und 763 mm Hg (30 proz. KOH).

| Berechnet für $C_{11}H_{12}NCl_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 5,30 | 5,26 % |

### Spaltung des Trichloracetimino-mesitylens in 2,4,6-Trimethylbenzonitril und Chloroform




Diese Spaltung vollzieht sich glatt und quantitativ bei der Behandlung des Ketimids oder seines Chlorhydrats mit Alkalien. Es ist deshalb auf diese Weise weder die Gewinnung des freien Ketimins aus seinem Chlorhydrat, noch auch die Gewinnung des Ketons, des Trichloraceto-mesitylens, zu erreichen. Es handelt sich um eine Katalyse, die durch ganz geringe Mengen Alkali ausgelöst wird und inzwischen auch bei anderen Trichlorketimidoverbindungen von uns beobachtet wurde. Daraus ergibt sich ein neues Verfahren der Einführung der Cyangruppe in aromatische Verbindungen. Man kondensiert mit Trichloracetonitril und spaltet das entstandene Trichlorketimid mit Alkali in das entsprechende Säurenitril und Chloroform. Der Zerfall ähnelt der sogenannten Beckmannschen Umlagerung zweiter Art gewisser Oxime, die wohl besser als „Werner-Piguetsche Oximspaltung" bezeichnet würde. Denn mit einer Umlagerung hat dieser Vorgang wenig zu tun. Wie weit es sich hier um parallel laufende Vorgänge handelt, beabsichtigen wir zu untersuchen.

Diesem durch Alkali bewirkten leichten Zerfall gegenüber steht die Beständigkeit des Ketimids gegenüber Wasser und Salzsäure. Mit beiden gekocht, ja sogar bei stundenlangem Kochen mit 39 prozent. Salzsäure, bleibt es unzersetzt. Kurzes Kochen mit 10 prozent. Natronlauge spaltet es quantitativ in Nitril und Chloroform. Aus Petroläther krystallisiert, schmolz das Nitril in der Capillare bei 50—53°, während in der Literatur die Schmelzpunkte 53 und 55° angegeben sind.

0,2447 g gaben 20,0 ccm N bei 20° und 759 mm Hg (33 proz. KOH).

| Berechnet für $C_{10}H_{11}N$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 9,66 | 9,35 % |

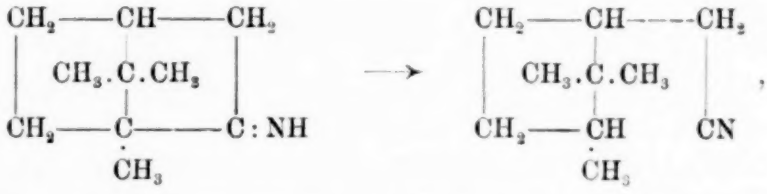
Auch mehrstündiges Stehen in zimmerwarmer, 20 prozent. methylalkoholischer Kalilauge führte quantitativ zum Nitril. Kocht man mit solcher Lauge, so entsteht glatt das Amid, ohne daß eine Spur der zugehörigen Säure zu bemerken wäre. Der Schmelzpunkt des Amids wurde zu 187—189° (Cap.) gefunden, während in der Literatur 187—188° und 189° verzeichnet sind.

Der katalytische Charakter der Spaltung zeigt sich deutlich in folgendem: In wenig Äther gelöst und mit $^1/_5$ Mol gepulverten Ätzkalis versetzt, gibt das Ketimid bei zweitägigem Stehen quantitativ Trimethylbenzonitril. Ersetzt man das Ätzkali durch $^1/_5$ Mol wasserfreies Natriumcarbonat oder Triäthylamin, so entsteht unter denselben Bedingungen keine Spur Nitril. Stehen in überschüssigem Triäthylamin spaltet das vollkommen gelöste Ketimid ebensowenig.

Als Chlorhydrat erhitzt, bleibt das Ketimid mindestens bis 160° unzersetzt. Gegen 200° spaltet es HCl ab und geht teilweise in eine feste, in Petroläther unlösliche Substanz über.

Die erwähnte Spaltung findet sich, wenn auch nicht so ausgeprägt, beim Trichloracetimino-m- und -p-xylol wieder. Wir kommen darauf noch in einer anderen Mitteilung zurück.

Sie erinnert an die von Mahla und Tiemann[1]) beobachtete Aufspaltung des Campherimins in Dihydrocampholennitril



ist aber doch ganz anderen Charakters. Denn abgesehen davon, daß das Campherimin erst durch 6—8 stündige Ein-

[1]) F. Mahla u. F. Tiemann, Ber. 33, 1929 (1900).

wirkung von Wärme und Luft aufgespalten wird, verläuft sie auch in keiner Weise quantitativ, sondern zu nur 40%, und es entstehen nebenher Campher, Dihydrocampholensäureamid und Isopropylheptanonsäurenitril.

### Kondensation von Naphthalin mit Trichloracetonitril. Synthese von Trichloracetonaphtonen, $C_{10}H_7.COCCl_3$

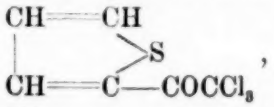
20 g ungepulvertes Aluminiumchlorid wurden anteilsweise unter Eiskühlung in 20 ccm absoluten Äther gegeben, die Mischung dann bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt, 13 g Naphthalin und schließlich 10 ccm Trichloracetonitril zugegeben. Das weitere Zuleiten von HCl erfolgte unter stetem Schütteln und steigender, jeweils so stark gehaltener Wärmezufuhr, daß der im Reaktionsgefäß (Rundkolben) herrschende Druck dem des angeschlossenen Kippschen Chlorwasserstoffentwicklers die Wage hielt. Man ging mit der Badtemperatur auf 50°. Die Chlorwasserstoffaufnahme dauerte mehrere Stunden. Es entstand eine tieforangebraune Lösung, die nach 3 Tagen auf Eis gegossen und ausgeäthert wurde. Die mit Wasser gewaschene Ätherlösung wurde vom Äther durch Verdunsten befreit, der fast feste Rückstand 30 Minuten mit verdünnter Natronlauge gekocht. Unverändertes Naphthalin und Verunreinigungen wurden durch Ausäthern der alkalischen Lösung entfernt, diese filtriert und angesäuert, die Fällung durch Wegblasen der Ätherreste gesäubert, mit Tierkohle behandelt und durch Säurezusatz fraktioniert gefällt. Alle Fraktionen, auch die ganz farblose letzte, besaßen jedoch einen ganz unscharfen Schmelzpunkt, 120—150°. Trotzdem stimmte die Titration mit Lauge auf Naphthalinmonocarbonsäure.

0,1191 g verbrauchten 7,08 ccm n/10-KOH-Lösung.

| Berechnet für $C_{11}H_8O_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| M. | 172 | 168 |

Offenbar lag also ein Gemisch verschiedener, sich sehr ähnlicher Naphthoesäuren vor, wonach der Trichloracetylrest sowohl in $\alpha$-, wie in $\beta$-Stellung der Naphthalinmolekel eingetreten sein muß. Weitere Versuche werden darüber entscheiden. Die Ausbeute betrug zunächst nur 29% der Theorie.

Kondensation von Thiophen mit Trichloracetonitril. Synthese von $\omega$-Trichlor-$\alpha$-acetothienon,



und $\alpha$-Thiophencarbonsäure

13 g ungepulvertes Aluminiumchlorid wurden vorsichtig in 20 ccm Äther gegeben und bis zur völligen Lösung des Chlorids bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann erst wurden 5 ccm Trichloracetonitril und 4 ccm Thiophen zugefügt, wobei zunächst keine Braunfärbung und keine Verharzung erfolgte. (Ebenso scheinen, wenigstens in kürzeren Zeiträumen, Ferrichlorid und Zinkchlorid nicht verharzend auf Thiophen zu wirken, wenn sie in Äther–Chlorwasserstoff restlos gelöst sind. Nur die ungelösten Teilchen greifen Thiophen rasch und heftig an.) Die Lösung blieb verschlossen eine Woche im Eisschrank stehen und wurde dann zusammen mit weiterem Äther auf Eis gegossen. Nach dem Abfiltrieren eines schwarzen, flockigen Stoffes wurde die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, dann abgedunstet, wobei sie einen schmierigen Rückstand hinterließ, der mit Petroläther ausgezogen wurde. Der Auszug wurde im Vakuum fraktioniert. Bei 12 mm und etwa 140—145° ging das erwartete Trichlor-$\alpha$-acetothienon in einer Ausbeute von 35% der Theorie als ölige Flüssigkeit über. Bei 160—180° ging eine erstarrende, hauptsächlich aus polymerem Trichloracetonitril bestehende Fraktion über. Der Siedepunkt des reinen Trichloracetothienons dürfte tiefer als 140—145° liegen. Er konnte aus Mangel an Material vorläufig noch nicht genauer bestimmt werden, und ebenso wurde noch kein analysenreines Keton erhalten. Daß es sich aber zweifellos um das $\omega$-Trichlor-$\alpha$-acetothienon handelt, ließ sich daran erkennen, daß es beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge glatt in $\alpha$-Thiophencarbonsäure vom Schmp. 126—126,5° überging (unter Chloroformabspaltung). Der Geruch des Ketons ist dem des Trichloracetophenons äußerst ähnlich.

Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd

# Über 9-Aminofluoren

Von **Alfred Eckert** und **Josef Ganzmüller**

(Eingegangen am 7. August 1929)

In den Annalen[1]) beschreibt Julius Schmidt die Nitrierung des 9-Acetylaminofluorens. Bei der Behandlung dieses Stoffes mit Salpetersäure tritt neben der Nitrierung auch Oxydation auf und als Reaktionsprodukt wurde 1,8-Dinitrofluorenon erhalten. In Fortsetzung früherer Arbeiten[2]), welche die Gewinnung von 1-substituierten Fluorenonderivaten zum Ziele hatten, wurden Versuche unternommen, das 9-Aminofluoren zu bromieren. Es wurde die Einwirkung von Brom auf 9-Acetylaminofluoren unter verschiedenartigen Bedingungen untersucht.

Es gelingt relativ leicht, Bromsubstitutionsprodukte zu fassen. Doch tritt das Brom nicht, wie erwartet wurde, in eine der >CH—NH—$COCH_3$-Gruppe benachbarte Stellung des Fluorenkomplexes ein. Es ließ sich durch Überführung des Reaktionsproduktes in das korrespondierende Fluorenonderivat zeigen, daß das Brom in die Stellung 2,7 des Fluorenringes eingetreten war.

## Versuchsteil

Vorversuche hatten ergeben, daß man für die Bromierung am zweckmäßigsten das 9-Acetylaminofluoren verwendet. Die Verwendung des Chlorhydrates des 9-Aminofluorens, die nach den guten Erfahrungen beim 2-Aminofluoren ebenfalls versucht wurde, ergab hier keine so günstigen Resultate. Zur Durch-

[1]) Ann. Chem. **370**, 22 (1909).
[2]) Dies. Journ. **118**, 263 (1927).

führung der Bromierung wird am besten folgendermaßen verfahren:

2,2 g 9-Acetylaminofluoren wurden in heißem Eisessig (etwa 40 ccm) zur Lösung gebracht, sodann eine Lösung von 12,78 g Brom in Eisessig hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 12 Stunden auf dem Wasserbade rückfließend erhitzt. Schon in der Wärme schießen gelbe Krystalle an. Gegen Ende der Reaktion erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer gelben Krystallmasse, die in einer braunen Mutterlauge eingebettet ist. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das entstandene Reaktionsprodukt so oft aus Eisessig umkrystallisiert, bis auch die Mutterlaugen vollkommen farblos geworden sind. Man erhält so unschwer die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in Gestalt von vollkommen farblosen, wollig verfilzten Krystallnadeln, die bei 268° schmelzen. Zwecks Bestimmung des Schmelzpunktes mußte die Substanz in eine beiderseitig zugeschmolzene Capillare eingeschlossen werden. Sie verfärbt sich beim Schmelzen braun, was auf Zersetzung hindeutet. Eine Analyse des Produktes ergab, daß es sich um ein Dibrom-9-acetylaminofluoren handelt:

0,0690 g gaben 0,0675 g AgBr.

| Berechnet für $C_{15}H_{11}ONBr_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 41,96 | 41,63 % |

Die Substanz erwies sich als recht gut löslich in Eisessig. Auch aus Essigsäureanhydrid kann sie mit Vorteil umkrystallisiert werden.

Um die Stellung der Bromatome zu ermitteln, löst man die Acetylverbindung in Eisessig, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu und oxydiert mit einer Lösung von Natriumbichromat in Eisessig. Man erwärmt 1—2 Stunden auf dem Wasserbade. Schon in der Wärme erscheint das Reaktionsprodukt in Form von glänzenden gelben Krystallen, die nach dem Erkalten abfiltriert werden. Die Natriumbichromatlauge wird in Wasser eingegossen und man erhält auf diese Weise die restliche Menge des Reaktionsproduktes. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Substanz rein. Schmp. 202° C. Sie ist identisch mit 2,7-Dibromfluorenon. Eine Halogenbestimmung bestätigte, daß es sich um ein Dibromprodukt handelt:

0,0808 g gaben 0,0920 g AgBr.

| Berechnet für $C_{13}H_6OBr_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 47,31 | 48,08 % |

Die gelb gefärbten Produkte, die sich in den Mutterlaugen vom bromierten 9-Acetylaminofluoren befinden, ließen sich durch Abdestillieren des Eisessigs und Eingießen des Rückstandes in Wasser isolieren. Mit der Aufarbeitung haben wir uns jedoch nicht beschäftigt, da das beschriebene 2,7-Dibrom-9-acetylaminofluoren die Hauptmenge des Reaktionsproduktes darstellt. Erwähnt sei noch, daß die Herstellung einer entsprechenden Chlorverbindung nicht gelungen ist.

Mitteilung aus dem Labor. für organ. Chemie der Universität Athen
(Direktor: Prof. Dr. G. Matthaiopoulos)

# Über Acetonylsulfid

Von **G. Th. Matthaiopoulos** und **J. N. Zaganiaris**

(Eingegangen am 9. August 1929)

Ketosulfide sind bisher nur in geringer Zahl in der Literatur beschrieben; sie sind dargestellt worden entweder durch Einwirkung von Alkalisulfiden auf Halogenketone, oder (die Monoketosulfide) aus Mercaptiden und Halogenketonen. Da wir das Acetonylsulfid für einige Versuche gebrauchten, in der Literatur jedoch darüber nichts fanden, haben wir uns mit seiner Darstellung beschäftigt.

Das Acetonylsulfid, $(CH_3.CO.CH_2)_2S$, wurde durch Einwirkung von Natriumsulfid auf Chloraceton nach der Gleichung

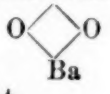
$$2\,CH_3.CO.CH_2Cl + Na_2S = (CH_3.CO.CH_2)_2S + 2\,NaCl$$

bereitet.

Weiterhin wurde das Sulfid durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zum Sulfon, $(CH_3.CO.CH_2)_2SO_2$, oxydiert; dieses Sulfon läßt sich bis 550° ohne Veränderung erwärmen.

Das Sulfon bildet mit Barium ein Salz der aci-Form,

$$CH_3.CO.CH{:}S{:}CH.CO.CH_3,$$




das $KMnO_4$-Lösung entfärbt.

Mit Hydroxylamin bildet das Sulfid ein Dioxim, $[CH_3.C(:N.OH).CH_2]_2S$.

---

## Beschreibung der Versuche

### Acetonylsulfid

In eine Lösung von 150 g Natriumsulfid ($Na_2S + 9\,H_2O$) in etwa 1500 ccm Alkohol wurde aus einem Tropftrichter unter

Umrühren die Lösung von 100 g Chloraceton im dreifachen Volum Alkohol zugetropft. Sofort nach dem Zusatz scheidet sich der größte Teil des bei der Reaktion gebildeten Natriumchlorids ab und gleichzeitig tritt der unangenehme Knoblauchgeruch des Sulfids auf. Die Reaktion wird durch mehrstündiges Erwärmen der Flüssigkeit im kochenden Wasserbade unter Rückfluß zu Ende geführt; man hört mit dem Erhitzen auf, wenn eine filtrierte Probe der Flüssigkeit bei weiterem Erwärmen kein Kochsalz mehr abscheidet. Die Sulfidlösung färbt sich dunkelbraun.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol abdestilliert und das hinterbleibende dickflüssige Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Unter einem Druck von 10 mm destilliert das Acetonylsulfid zwischen 130—135° als dickflüssiges, braungelbes Öl; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

| Berechnet für $C_6H_{10}O_2S$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 21,94 | 21,98 % |

## Sulfon

2 g Acetonylsulfid werden in der 20 fachen Menge Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat und 5 prozent. Schwefelsäure unter Umrühren und bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Nachdem man filtriert und den Alkohol und das Wasser verjagt hat, hinterbleibt das Sulfon als weißer pulvriger Bodensatz in der Schwefelsäure. Letztere wird durch absoluten Alkohol entfernt (das Sulfon ist in Alkohol unlöslich); dann bringt man das Sulfon auf einen Filter und spült mit absolutem Alkohol, bis das Filtrat nicht mehr auf $H_2SO_4$ reagiert. Das Sulfon ist aus heißem Wasser umkrystallisierbar. Weiße Krystalle.

| Berechnet für $C_6H_{10}O_4S$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 18,00 | 17,90 % |

Das im Vakuum über $H_2SO_4$ getrocknete Sulfon kann bis 550° erwärmt werden, ohne zu schmelzen; es ist in Wasser, besonders in heißem, löslich; unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

Mit Bariumhydroxyd bildet es ein Salz der aci-Form; braunschwarzes Pulver, kaum löslich in Alkohol.

### Dioxim

2 g Acetonylsulfid werden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit einer konz. Lösung von 2 g Hydroxylaminhydrochlorid und der berechneten Menge krystallisiertem Soda versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade in einem Kölbchen mit Rückflußkühler. Ihr Ende erkennt man, wenn eine klar filtrierte Probe nach dem Verjagen des Alkohols und des Wassers einen Rückstand hinterläßt, der sich in warmem absoluten Alkohol klar löst, ohne daß sich Kochsalz ausscheidet. Nunmehr wird der Alkohol verdampft und das Oxim zuerst im Trockenschranke bei 60° und dann im Vakuumexsiccator über $H_2SO_4$ getrocknet.

| Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2S$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 15,90 | 15,94 % |

Das Dioxim, braunrote Krystalle, schmilzt bei 75°; es ist in Alkohol, weniger in Chloroform löslich, in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

# Zur Kenntnis einiger Aryl-selen-glykolsäuren

Von **Otto Behaghel** und **Martin Rollmann**

(Eingegangen am 28. August 1929)

Im Verlaufe von vergleichenden Untersuchungen über Aryl-glykolsäuren, Aryl-thio-glykolsäuren und Aryl-selen-glykolsäuren benötigten wir eine Reihe von Aryl-selen-glykolsäuren, für deren Herstellung verschiedene Verfahren benutzt werden können. Eine Methode, welche von uns zum erstenmal angewendet worden ist, besteht in der Einwirkung von Selen-glykolsäure in wäßriger Lösung auf Diazoniumverbindungen. Ein sehr gutes Verfahren, nach dem wir auch die meisten Säuren dargestellt haben, bildet weiterhin die Umsetzung von Mono-chloressigsäure mit den entsprechenden Aryl-selenhydraten, die man entweder durch Spaltung der Aryl-selen-cyanide oder der Diaryldiselenide erhalten kann. Da die letzteren aber nur in mäßiger Ausbeute herzustellen sind, wurden fast ausschließlich die verhältnismäßig bequem darstellbaren Aryl-selen-cyanide als Ausgangsmaterial verwendet, die sich nach den Angaben von H. Bauer[1]) in wäßrig-alkoholischer Aufschlämmung durch Natriumhydroxyd in die Aryl-selenhydrate aufspalten lassen. Schon Bauer hat festgestellt, daß es leicht und schwer hydrolysierbare Aryl-selencyanide gibt; er macht jedoch keine näheren Angaben über den Verlauf der Reaktion.

Als leicht spaltbar erwiesen sich o- und p-Nitro-phenyl-selencyanid, als schwer spaltbar die entsprechenden Tolyl-, Anisyl- und Chlorphenyl-selencyanide.

Die Versuche zur Deutung der alkalischen Spaltung wurden vorgenommen an p-Tolyl-selencyanid, als einem Vertreter der schwer spaltbaren, und an p-Nitro-phenyl-selencyanid, als einem Vertreter der leicht spaltbaren Aryl-selencyanide. Es wurden

[1]) Ber. 46, 92 (1913).

Kohlensäure und Ammoniak (als Spaltprodukte der Cyansäure) und Cyanwasserstoff nachgewiesen, außerdem bildeten sich neben den Aryl-selenhydraten bei den leicht spaltbaren Aryl-selencyaniden noch Diaryl-diselenide und bei den schwer spaltbaren noch Diaryl-selenide. Diese, für deren Entstehen eine befriedigende Erklärung noch nicht gegeben werden kann, sind wahrscheinlich erst sekundär gebildet worden. Bei der Spaltung des p-Nitro-phenyl-selencyanids ist das entsprechende Monoselenid nie, bei der des p-Tolyl-selencyanids nur manchmal erhalten worden.

Die Ergebnisse der Spaltversuche zeigen, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie bei der Spaltung der Selencyanessigsäure festgestellt werden konnten. Die Reaktion verläuft folgendermaßen: die Aryl-selencyanide gehen unter Zwischenbildung von Dicyan in Diaryl-diselenide, Cyansäure und Cyanwasserstoff über:

$$2\,Ar\text{–}SeCN + 2\,NaOH \longrightarrow Ar\text{–}Se\text{–}Se\text{–}Ar + NaCN + NaOCN + H_2O.$$ [1])

Die primär entstandenen Diselenide werden nunmehr durch den Einfluß der Natronlauge in die entsprechenden Arylselenhydrate übergeführt, vielleicht unter gleichzeitigem Auftreten von Aryl-selenin- oder Aryl-selenonsäuren.

Bei der Einwirkung von alkoholisch-wäßrigem Ammoniak auf p-Nitro-phenyl-selencyanid geht die Reaktion nur bis zum Diselenid.

---

## Versuchsteil

### I. Darstellung der aromatischen Selencyanide

Die aromatischen Selencyanide wurden nach dem von H. Bauer[2]) angegebenen Verfahren hergestellt. Man löst $^1/_{10}$ Mol.[3]) des betreffenden Amins in 30 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser, wenn nötig in der Wärme, auf und kühlt unter Rühren auf 0° ab. Unter weiterem gutem Rühren gibt

[1]) Ein entsprechendes Ergebnis teilt H. P. Kaufmann für die aromatischen Rhodanide mit; Arch. pharm. **266**, 197 (1928).

[2]) Ber. **46**, 92 (1913).

[3]) Die Versuche wurden gewöhnlich in Mengen von $^1/_{10}$—$^3/_{10}$ Mol ausgeführt.

man nun rasch den größten Teil von 8 g Natriumnitrit in 20 prozent. wäßriger Lösung zu, darauf die letzten Anteile unter Kontrolle mit Jodkaliumstärkepapier. Man stumpft nun die Mineralsäure mit festem Natriumacetat ab, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird und trägt 15 g Kaliumselencyanid[1]), in Wasser gelöst, in kleinen Anteilen ein. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung scheidet sich das Selencyanid entweder fest oder flüssig ab und wird dementsprechend durch Filtrieren oder durch Ausziehen mit Äther isoliert. Während der Reaktion ist die Temperatur stets auf 0° zu halten. Nur im Falle des p-Chloranilins erwies es sich als zweckmäßig, bei der Zugabe von Kaliumselencyanid die Temperatur auf 5° steigen zu lassen, da sonst eine braunschwarze Diazo-Verbindung abgeschieden wurde, die durch ihren voluminösen Charakter sehr lästig war.

Nach diesem Verfahren wurden die anschließend aufgezählten Aryl-selencyanide hergestellt, die beiden ersten schon von H. Bauer, einige von Challenger und Peters[2]), die übrigen zum erstenmal von uns.

o-Nitro-phenyl-selencyanid: Gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 142°.

p-Nitro-phenyl-selencyanid: Gelbe Blättchen aus Alkohol, Schmp. 138°.

o-Tolyl-selencyanid: Durch Ätherextraktion gewonnenes gelbrotes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. $Sdp._{20}$ 135°, $Sdp._{30}$ 154—155°.

p-Tolyl-selencyanid: Lange weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 70—71°.

o-Anisyl-selencyanid: Durch Ätherextraktion gewonnenes gelbbraunes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. $Sdp._{20}$ 185—190°.

p-Anisyl-selencyanid: Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol längliche weiße Blättchen, Schmp. 65°.

o-Chlor-phenyl-selencyanid: Weiße Krystalle aus Benzol, Schmp. 98—99°.

---

[1]) Ann. Chem. **250**, 294 (1888).
[2]) Journ. chem. Soc. London 1928, 1364.

p-Chlor-phenyl-selencyanid: Weiße Krystalle aus Benzol, Schmp. 98—99°.

m-Nitro-phenyl-selencyanid: Gelbliche Blättchen aus Benzol durch Fällen mit Petroläther, schwer krystallisierend, Schmp. 65°.

## II. Darstellung der Aryl-selen-glykolsäuren

### o-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure

Man befeuchtet $^1/_{10}$ Mol o-Nitro-phenyl-selencyanid (22,7 g) mit etwa 10 ccm Alkohol, versetzt mit 8 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbad und trägt dann eine kalt bereitete wäßrige Lösung (30 ccm) von $^1/_{10}$ Mol chloressigsaurem Natrium (10 g mit Soda neutralisierte Mono-chloressigsäure) auf einmal ein. Hierauf erhitzt man etwa noch 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad, läßt erkalten, filtriert und säuert an. Die sich gewöhnlich schwer abscheidende o-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure wird abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Gelbbraune Nadeln, Schmp. 165°.

0,1241 g gaben 0,0371 g Se.

| Berechnet für $C_8H_7O_4NSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 30,4 | 30,0 % |

### p-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure

Nach der gleichen Vorschrift wie die o-Verbindung dargestellt; Schmp. 119—120°.

0,144 g gaben 6,9 ccm N bei 21° und 748 mm.

| Berechnet für $C_8H_7O_4NSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,38 | 5,42 % |

Da die übrigen Selencyanide sich in wäßrig-alkoholischer Lösung nur sehr träge und mit schlechter Ausbeute umsetzten, mußte die Einwirkung des Natriumhydroxydes in rein alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wurden die Aryl-selencyanide in der gerade nötigen Menge Alkohol gelöst und mit alkoholischem Natriumhydroxyd erhitzt. Nun verdünnt man bei Anwendung von 1 Mol Selencyanid mit $^1/_2$ Liter ausgekochtem Wasser und versetzt mit der berechneten Menge von in Wasser gelöstem chloressigsaurem Natrium.

Nach $^1/_4$ stündigem Kochen destilliert man aus der alkalischen Lösung den Alkohol möglichst vollständig ab, läßt erkalten und fällt nach dem Filtrieren der Lösung mit Salzsäure aus.

Nach diesem Verfahren wurden die folgenden Aryl-selen-glykolsäuren hergestellt.

### o-Tolyl-selen-glykolsäure

Weiße Krystalle aus Wasser, Schmp. 70—71°.[1])

### p-Tolyl-selen-glykolsäure

Weiße Krystalle aus Wasser, Schmp. 97—98°.

0,1496 g gaben 0,0517 g Se.

| Berechnet für $C_9H_{10}O_2Se$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 34,56 | 34,56 % |

### o-Anisyl-selen-glykolsäure

Lange weiße Nadeln aus Wasser, Schmp. 86—87°.

0,1338 g gaben 0,0435 g Se.

| Berechnet für $C_9H_{10}O_3Se$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 32,3 | 32,5 % |

### p-Anisyl-selen-glykolsäure

Weiße Krystalle aus Wasser, Schmp. 69—70°.

0,1268 g gaben 0,0402 g Se.

| Berechnet für $C_9H_{10}O_3Se$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 32,3 | 31,7 % |

### o-Chlor-phenyl-selen-glykolsäure

Weiße Krystalle aus Benzol, Schmp. 98—99°.

0,2431 g gaben 0,0762 g Se.

| Berechnet für $C_8H_7O_2ClSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 31,72 | 31,35 % |

### p-Chlor-phenyl-selen-glykolsäure

Weiße Krystalle aus Benzol, Schmp. 113—114°.

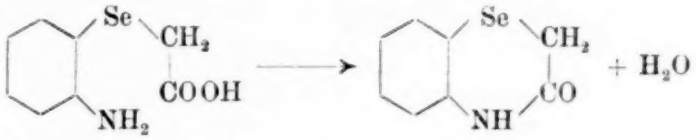
0,2613 g gaben 0,0813 g Se.

| Berechnet für $C_8H_7O_2ClSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 31,72 | 31,1 % |

[1]) Journ. chem. Soc. London 1927, 27.

### o-Amino-phenyl-selen-glykolsäure

Man löst o-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure in wenig etwa 20 prozent. Essigsäure, gibt in die auf dem Wasserbad erhitzte Lösung so lange Eisenspäne, bis die gelbbraune Farbe verschwindet, filtriert heiß und läßt auskrystallisieren. Man erhält so das Anhydrid der o-Amino-phenyl-selen-glykolsäure. Aus (wenig Natriumbisulfit enthaltendem) Wasser weiße Nadeln, Schmp. 182°.




3,585 mg gaben 0,225 ccm N bei 21° und 752 mm.

| Berechnet für $C_8H_7ONSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 6,6 | 7,0 % |

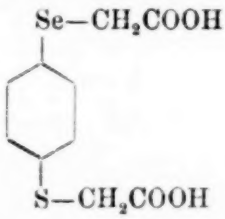
### p-Amino-phenyl-selen-glykolsäure

Wurde wie die o-Verbindung hergestellt. Weiße Krystalle aus Wasser, Schmp. 156°.

0,1475 g gaben 0,0501 g Se.

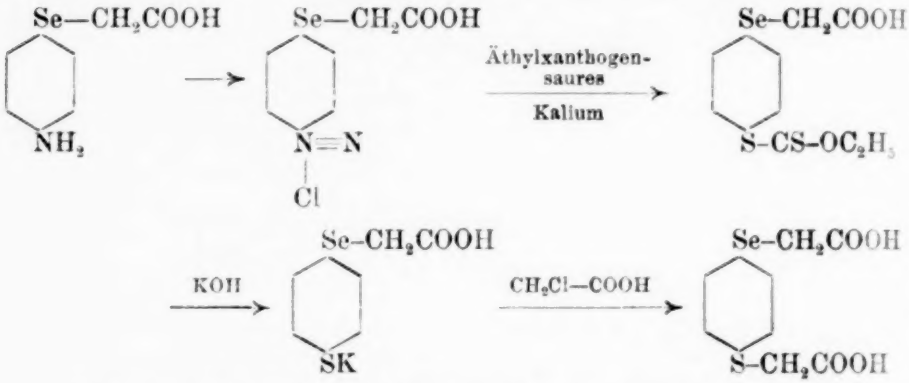
| Berechnet für $C_8H_9O_2NSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 34,4 | 34,0 % |

### p-Phenylen-seleno-thio-di-essigsäure




Man löst $^1/_{100}$ Mol p-Amino-phenyl-selen-glykolsäure (2,3 g) in 3 ccm konz. Salzsäure und 3 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab und diazotiert unter gutem Rühren mit $^1/_{100}$ Mol Natriumnitrit (0,8 g), welches in konz. wäßriger Lösung rasch eingetragen wird. Die so bereitete Diazoniumlösung gibt man in kleinen Anteilen in eine 70—80° warme, 40 prozent. wäßrige Lösung von $^1/_{100}$ Mol äthylxanthogensauren Kaliums (1,6 g). Unter

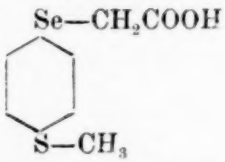
stürmischer Stickstoffentwicklung scheidet sich der Ester als Öl ab. Man dekantiert hierauf das überstehende Wasser, verseift mit alkoholischem Kali (1,5 g KOH in 10 ccm Alkohol), verdünnt mit 20 ccm ausgekochtem Wasser und trägt auf einmal $^1/_{100}$ Mol chloressigsaures Natrium (aus 1 g Chloressigsäure) in wäßriger Lösung ein. Hierauf destilliert man den Alkohol möglichst vollständig ab, läßt erkalten und säuert an. Die sich abscheidende Säure wird abgesaugt und gibt, aus Wasser umkrystallisiert, weiße Krystalle mit dem Schmp. 204—205°.



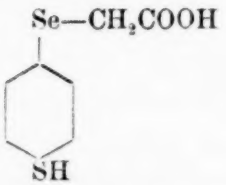

4,35 mg gaben 6,285 mg $CO_2$ und 1,395 mg $H_2O$.

| Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4SSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 39,32 | 39,31 % |
| H | 3,28 | 3,56 „ |

### p-Methyl-mercapto-phenyl-selen-glykolsäure

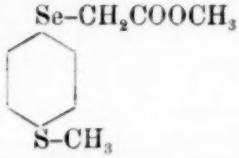



Nach der eben erwähnten Methode stellt man eine alkoholische Lösung des Kaliumsalzes der Säure




dar. In diese trägt man auf 1 Mol der Säure 2 Mol Dimethylsulfat in kleinen Anteilen ein und schüttelt gut durch.

Der sich abscheidende gelbe p-Methyl-mercapto-phenyl-selen-glykolsäure-methylester




wird bis zur Lösung in der Reaktionsflüssigkeit erhitzt und dabei gleichzeitig vom Alkohol befreit. Nach dem Erkalten säuert man die filtrierte Lösung an und erhält die Säure als weiße, krystalline Substanz, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 75—76° zeigt.

0,1447 g gaben 0,0435 g Selen.

| Berechnet für $C_9H_{10}O_2SSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 30,32 | 30,0 % |

### m-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure

$^1/_{20}$ Mol m-Nitro-anilin (6,9 g) wird in 15 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit knapp 4 g Natriumnitrit wie üblich diazotiert.

10,1 g selencyanessigsaures Kalium werden mit 50 g Zinkstaub in 250 ccm Wasser reduziert und die so gewonnene Lösung in $CO_2$-Atmosphäre heiß filtriert. Man läßt erkalten und säuert mit Salzsäure an.

Man stumpft die Mineralsäuren beider Lösungen mit Natriumacetat ab und gießt die Diazoniumlösung in die etwa 40° warme Lösung von Selen-glykolsäure portionenweise ein. Man läßt erkalten, filtriert und säuert mit Salzsäure an. Die schwer sich abscheidende Säure wird abgenutscht und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 90—91°.

3,76 mg gaben 5,19 mg $CO_2$ und 0,98 mg $H_2O$.

| Berechnet für $C_8H_7O_4NSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 36,9 | 37,6 % |
| H | 2,69 | 2,9 „ |

## III. Bildung von Nebenprodukten bei der Darstellung der Aryl-selencyanide und der Aryl-selen-glykolsäuren

Bei der Darstellung der Aryl-selencyanide und der Aryl-selen-glykolsäuren traten in einigen Fällen Nebenprodukte auf, die als Selenide oder Diselenide erkannt wurden.

### o,o'-Ditolyl-selenid

Bei der Vakuumdestillation des o-Tolyl-selencyanids destillierte ein schon im Kühler erstarrender Körper, der sich identisch erwies mit dem von W. H. Porrit[1]) hergestellten o,o'-Ditolyl-selenid. Aus Alkohol weiße Blättchen mit Schmelzpunkt 63°.

Die durch das Auftreten dieses Körpers aufgezwungene Vermutung, daß die Arylselencyanide beim Destillieren Dicyan und Selen abspalten und auf diese Weise Monoselenid bilden, erwies sich als unbegründet. o-Tolylselencyanid konnte 6 Stunden bei Atmosphärendruck auf 150° erhitzt und darauf der Vakuumdestillation unterworfen werden, ohne daß auch nur die Spur einer Zersetzung zu beobachten gewesen wäre. Damit ist die Bildung des erwähnten Monoselenids auf Verunreinigungen des verwendeten Kaliumselencyanids zurückzuführen. Bei der Darstellung dieses Salzes aus Kaliumcyanid und Selen in wäßriger Lösung wird Wärme frei, wodurch die hydrolytisch entstandene Kalilauge mit dem Selen ein Kaliumselenid bilden kann. Trägt man aber mit dem Kaliumselencyanid zusammen dieses Salz in eine Diazoniumlösung ein, so bildet sich ein Diarylselenid oder Diaryldiselenid. Die nicht erwartete Bildung des Tolylderivates ist so ein wertvoller Fingerzeig dafür, daß man bei der Darstellung von Kaliumselencyanid höhere Temperaturen möglichst vermeidet.

### p,p'-Ditolyl-selenid

Nach der Umsetzung des mit Alkali verseiften p-Tolylselencyanids mit chloressigsaurem Natrium (siehe allgemeine Vorschrift) wurde der Rückstand abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Weiße Krystalle, Schmelzpunkt 286°.

0,1396 g gaben 0,0424 g Se.

| Berechnet für $C_{14}H_{14}Se$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 30,3 | 30,4 % |

[1]) Journ. Chem. Soc. London 1927, 27.

### p,p'-Dianisyl-selenid

Wie die p-Tolylverbindung isoliert. Trotz häufigen Umkrystallisierens aus Alkohol nicht rein von Diselenid erhalten.

0,1758 g gaben 0,0501 g Se.

| Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2Se$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 27,01 | 28,5 % |

### o,o'-Dinitro-diphenyl-diselenid

Isolierung wie bei der Tolylverbindung. Identisch mit dem von H. Bauer erhaltenen Körper.

# Nachtrag zu der Arbeit
## von M. Trautz und S. Pakschwer
# Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion

Von **Max Trautz**

(Eingegangen am 12. September 1929)

In oben genannter Arbeit haben wir uns ausschließlich mit dem Zinksulfid befaßt, deshalb auch die Literatur anderer Metallsulfide nicht ausführlich zitiert. So sind die umfangreichen Untersuchungen von R. Schenck und seinen Mitarbeitern nur zum Teil genannt worden. Den Hinweis auf sie möchte ich hier noch nachholen.

Es ist z. B. das System Cu–S–O (S. 149 unserer Arbeit) vor W. Reinders und C. M. Stubbs [Anm. 7 muß heißen: W. Reinders und F. Goudriaan, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **126**, 85—103 (1923) und C. M. Stubbs, Journ. Chem. Soc. **103**, 1445—1461 (1913)] bereits im Jahr 1912 durch R. Schenck und E. Hempelmann (Metall und Erz **10**, 283ff.) in großen Untersuchungen behandelt worden. Über Co–S–O und Ni–S–O sehe man die Arbeit von R. Schenck und E. Raub [Z. f. anorg. u. allg. Chem. **178**, 225—251 (1929)] nach, über Ca–S–O eine erste Arbeit von R. Schenck und K. Jordan (ebenda S. 389—399).

Die Gleichgewichte zwischen Bleisulfid und seinen Röstprodukten besprach Hr. Schenck in einem zusammenfassenden Vortrag (Hauptvers. d. Ges. d. Metallhütten- u. Bergleute 13. 6. 1926 in Heidelberg); frühere Arbeiten darüber vgl. Z. f. anorg. u. allg. Chem. **105**, 145—166 (1919) (mit A. Albers); **142**, 143—179 (1925) (mit W. Borkenstein); **148**, 351—368 (1925); **153**, 149—152 (1926).

Heidelberg, 5. August 1929.

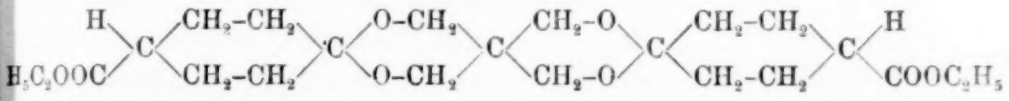
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

# Über ein dreifaches Spiransystem

Von **P. Pfeiffer, R. Seydel** und **A. Hansen**

(Eingegangen am 15. September 1929)

Mit Herrn Backes hat der eine von uns[1]) vor kurzem ein dreifaches Spiran beschrieben, das durch Kondensation von Pentaerythrit mit Cyclohexanon-4-carbonsäure-äthylester entsteht und die Formel



besitzt. Inzwischen ist es uns gelungen, auch die entsprechende freie Carbonsäure in reiner Form zu erhalten. Sie bildet sich leicht durch Vereinigung von Pentaerythrit mit Cyclohexanoncarbonsäure in wäßriger Lösung bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure; ihr Schmelzpunkt liegt bei 255—257°. Durch Überleiten von trockenem Ammoniak geht die Säure in ihr Ammoniumsalz über. Wird sie mit Alkohol und Chlorwasserstoff behandelt, so bildet sich der Äthylester der Reihe, der sich aus Alkohol in derben, farblosen, durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 139,5—140,5° abscheidet. Er ist identisch mit dem oben erwähnten direkten Kondensationsprodukt von Pentaerythrit mit Cyclohexanoncarbonsäureäthylester. Der Methylester der Reihe besteht nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol aus einheitlichen, glänzenden, farblosen Blättchen, die bei 138° zusammensintern und bei 139° klar durchschmelzen. Eine Mischprobe von Methyl- und Äthylester zeigte starke Depression.

Die neue Säure müßte sich bei tetraedrischer Konfiguration des Pentaerythritrestes mit Hilfe von Alkaloiden in optisch-aktive Komponenten spalten lassen. Einige Vorver-

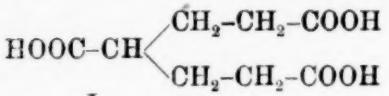
[1]) Ber. **61**, 434 (1928).

suche führten deshalb nicht zum Ziel, weil die Alkaloidsalze der Säure ein außerordentlich schlechtes Krystallisationsvermögen besitzen. Da es inzwischen Böeseken[1]) gelungen ist, einfachere Pentaerythritderivate zu aktivieren, so haben wir unsere Spaltversuche nicht weiter fortgesetzt.

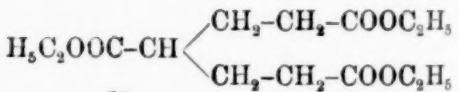
## Versuchsteil

### 1. Säure, $C_{19}H_{28}O_8$

Diese Säure wird durch Kondensation von Pentaerythrit mit Cyclohexanon-4-carbonsäure erhalten. Der uns von den Rhein.-Westf. Sprengstoffwerken in Troisdorf freundlichst zur Verfügung gestellte Pentaerythrit wurde durch mehrfaches Verreiben mit heißem Alkohol gereinigt. Er stellte dann ein weißes Pulver vom Schmp. 250—251° dar. Zur Gewinnung der Cyclohexanoncarbonsäure[2]) geht man vom Cyanessigester aus und kondensiert ihn mit $\beta$-Chlorpropionsäureester zum $\gamma$-Cyanpentantricarbonsäureester, der ein zähes, dickes Öl bildet, welches unter 20 mm Druck bei 228° siedet. Mit konz. Salzsäure läßt sich dieser Ester zur freien Pentantricarbonsäure (I) verseifen, die durch Alkohol und Schwefelsäure in den Ester (II) übergeführt wird, der unter 14 mm

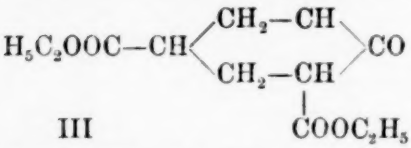


I

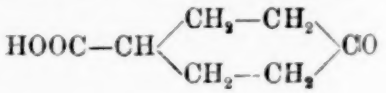


II

Druck bei 186—189° siedet. Durch Behandeln mit metallischem Natrium entsteht aus diesem Ester der Cyclohexanondicarbonsäureester (III) vom Sdp. 180° bei 20 mm Druck, der



III



IV

durch Einwirkung von 10 prozent. Schwefelsäure in die gewünschte Cyclohexanoncarbonsäure (IV) übergeht. Aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 67—68°. Ausgehend von 60 g Cyanessigester wurden

[1]) Ber. **61**, 787, 1855 (1928); **62**, 1310 (1929).

[2]) W. H. Perkin jun., Soc. **85**, 422 (1904); **89**, 1647 (1906).

so etwa 17 g rohe Cyclohexanoncarbonsäure vom Schmp. 55° bis 65° erhalten.

Zur Darstellung der neuen Säure löst man 1,7 g Pentaerythrit auf dem Wasserbad in 17 ccm Wasser, gibt 2,6 g Cyclohexanoncarbonsäure hinzu, filtriert nnd versetzt das Gemisch nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 4 Tropfen konz. Schwefelsäure. Nun läßt man das Ganze zunächst eine halbe Stunde lang bei Zimmertemperatur, dann über Nacht im Eisschrank stehen. Es scheiden sich so geringe Mengen des Kondensationsproduktes aus; stellt man nun die Lösung über konzentrierte Schwefelsäure, so vermehrt sich die Ausbeute ganz erheblich. Im ganzen werden etwa 1,7—1,8 g an Kondensationssäure erhalten. Sie bildet ein weißes Pulver, welches sich durch Lösen in wäßrigem Ammoniak und Wiederausfällen mit Essigsäure leicht reinigen läßt. Die reine Säure schmilzt unter schwacher Gelbfärbung bei 255—257°. Sie ist fast unlöslich in Wasser, Ligroin, Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig und Toluol, gut löslich in Pyridin und wäßrigem Ammoniak.

Es gelang nicht, krystallisierte Salze mit Chinin, Cinchonin, Strychnin und Brucin herzustellen.

1. 0,0194 g Säure verbrauchten bei der Neutralisation 4,50 ccm einer Kalilauge, von der 13,4 ccm durch 0,0176 g Bernsteinsäure neutralisiert wurden.

Äquiv.-Gew.: Ber. 192,0 Gef. 193,5

2. 0,1254 g Säure nahmen beim Überleiten von trockenem Ammoniak bis zur Gewichtskonstanz und nachträglichen Überleiten von trockener Luft zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks 0,0111 g an Gewicht zu.

Berechnet für die Bildung eines Diammoniumsalzes 8,86 %; gefunden 8,85 % Zunahme.

3. 4,351 mg gaben 9,420 mg $CO_2$ und 2,721 mg $H_2O$.

| Berechnet für $C_{19}H_{28}O_8$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 59,34 | 59,06 % |
| H | 7,34 | 7,00 „ |

## 2. Methylester, $C_{21}H_{32}O_8$

Man schlämmt 0,3 g Säure in 10 ccm chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol auf (erhalten durch Verdünnen von 1 ccm mit HCl gesättigtem Methylalkohol mit 9 ccm Methylalkohol), schüttelt so lange auf der Schüttelmaschine gut durch,

bis die Säure in Lösung gegangen ist und läßt die Lösung über Nacht verschlossen stehen. Engt man dann die Lösung neben Chlorcalcium im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ein, so scheidet sich allmählich der Methylester in einer Ausbeute von 0,25 g als farblose, krystallinische Masse ab, die unscharf bei 134° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol läßt sich der Methylester in völlig reiner Form erhalten. Er sintert dann bei 138° und schmilzt klar durch bei 139°.

4,748 mg gaben 10,670 mg $CO_2$ und 3,39 mg $H_2O$.

| Berechnet für $C_{21}H_{32}O_5$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 61,12 | 61,29 % |
| H | 7,82 | 7,99 „ |

### 3. Äthylester, $C_{23}H_{36}O_8$

Man schlämmt 0,3 g Säure in 10 ccm chlorwasserstoffhaltigem Äthylalkohol auf (erhalten durch Verdünnen von 1 ccm mit HCl gesättigtem, absolutem Alkohol mit 9 ccm absolutem Alkohol), schüttelt so lange, bis die Säure gelöst ist, läßt über Nacht in einem geschlossenen Gefäß stehen und stellt über Chlorcalcium ins Vakuum. Es scheidet sich dann in einigen Stunden der Ester in einer Ausbeute von 0,2 g ab. Aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert: Derbe, farblose, durchsichtige Krystalle vom Schmp. 139,5—140,5°.

4,833 mg gaben 11,080 mg $CO_2$ und 3,62 mg $H_2O$.

| Berechnet für $C_{23}H_{36}O_8$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 62,68 | 62,53 % |
| H | 8,24 | 8,38 „ |

Bonn, im September 1929.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

# Die Oxydation von Ammoniumsulfit zu Ammoniumsulfat mittelst Luft bei Gegenwart von Mineralsalzen

Von **D. Vorländer** und **Albert Lainau**

Mit 4 Figuren

(Eingegangen am 11. September 1929)

## Literaturübersicht und Einleitung

Lothar Meyer und Binnecker[1]) haben die katalytische Aktivität von Mineralsalzen bei der Oxydation wäßriger schwefliger Säure untersucht. Sie fanden eine Reihe wirksamer Katalysatoren, nach dem abnehmendem Wirkungsgrade geordnet, die Sulfate des $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$.

Biegelow[2]) studierte die Oxydationsgeschwindigkeit des $Na_2SO_3$ in sehr verdünnter wäßriger Lösung mit Luftsauerstoff. Konstante Reaktionsgeschwindigkeit konnte er nicht erhalten; sie war abhängig von der Stärke des Luftstromes. Er beobachtete, daß organische Stoffe bereits in sehr kleinen Konzentrationen die Reaktion stark verzögern. Der Effekt einer Kombination zweier „negativer" Katalysatoren war additiv.

Young[3]) erweiterte die Arbeit Biegelows; er fand eine große Zahl weiterer organischer Substanzen, die die Oxydation behindern und schließt daraus, daß negativer Einfluß allen organischen Verbindungen zuzuschreiben ist. Negative Effekte äußern noch KCN, Hydroxylamin- und Ammonsalze.

---

[1]) Diss. Tübingen 1887; Ber. **20**, 3058 (1887).
[2]) Z. f. phys. Chem. **26**, 493 ff. (1898).
[3]) Am. Chem. Soc. **23**, 450 (1901); **24**, 297 (1922).

Titoff[1]) untersuchte die Oxydationsgeschwindigkeit sehr verdünnter Lösungen von $Na_2SO_3$ durch den in Wasser gelösten Sauerstoff bei 0°. Er fand eine außerordentliche Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Reinheitsgrade des benutzten Wassers und führte diese Ergebnisse auf die katalytischen Wirkungen geringer Mengen Kupfer- und Eisensalze zurück, die im Wasser als Verunreinigungen vorliegen. Die Reaktion selbst hält er für monomolekular und für „in weiten Grenzen von der Sauerstoffkonzentration unabhängig". Als besten Katalysator stellte er das $CuSO_4$ fest; alle sonst von ihm untersuchten Mineralsalze wirkten erheblich schwächer.

Diesen Angaben widerspricht in vielen Punkten eine Arbeit von Milbauer und Pazourek.[2]) Sie behandeln $Na_2SO_3$ in konzentrierter Lösung mit Luftsauerstoff und geben an, daß die bisher als die besten Katalysatoren angesehenen $Cu^{\cdot\cdot}$-Salze nur in sehr reinen und sehr verdünnten Lösungen, Kobaltsalze aber immer positiv wirksam sind. Nur geringen Einfluß haben Eisen und Cersalze. Die Oxydation verläuft am schnellsten in schwach alkalischen Lösungen. Säuren, auch Kohlensäure, beeinträchtigen die katalytische Wirkung der Kobaltsalze. Besonders empfindlich gegen Verunreinigungen sind stark verdünnte Lösungen von $(NH_4)_2SO_3$.

Reinders und Vleß[3]) untersuchten den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Oxydationsgeschwindigkeit von meist 0,01 molaren $Na_2SO_3$-Lösungen durch reinen Sauerstoff. Zu diesen Lösungen gaben sie bestimmte Mengen der zu untersuchenden Katalysatoren und verteilten mittels eines schnell rotierenden mechanischen Rührers reinen Sauerstoff in der Lösung. Die Reaktionsgeschwindigkeit maßen sie am Sauerstoffverbrauch in der Zeiteinheit. Als geeignetste Katalysatoren ermittelten sie Salze von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$, sodann von $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$. Sie fanden die Reaktionsgeschwindigkeit in saurer Lösung unmeßbar klein, Kupfer- und Eisensalze nur innerhalb der Grenzen $p_H = 4$ bis $p_H = 12$ wirksam. Nach ihren Beobachtungen sind Nickel- und Kobaltsalze nur auf alkalische

[1]) Z. f. phys. Chem. **45**, 641 (1903).
[2]) Bl. [4] **31**, 676 (1922).
[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**, 29—46 (1925); **46**, 743 (1927).

$Na_2SO_3$-Lösungen wirksam, in der Ni- und Co-Hydroxyde schwer löslich sind. Für die Wirksamkeit der Nickelsalze stellten sie wie bei Cu" und Fe" ein Alkalitätsoptimum fest, vermuten aber, daß ein solches den Kobaltsalzen nicht zukommt. Sie fanden die Kobaltsalze in ammoniakalischer Lösung unwirksam; auch die Komplexe von Nickel und Kobalt haben nach ihren Ergebnissen keinen katalytischen Einfluß. Dem Sauerstoffdruck schreiben sie nur geringen, der Temperatur normalen Einfluß zu.

Hatten sich alle oben genannten Autoren vorwiegend mit der Oxydation des $Na_2SO_3$ befaßt, so bezieht sich der bei weitem größere Teil der Patentschriften auf die Oxydation des Ammoniumsulfits.[1]) Besonders zu erwähnen ist das D.R.P. Nr. 453686 (1927), in welchem zur Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit und zur Verbesserung der Ausbeuten eine $(NH_4)_2SO_3$-Lösung in 60 prozent. Alkohol empfohlen wird. Hier zeigt sich der unterschiedliche Einfluß, den kleine und große Mengen Alkohol auf die Reaktion ausüben.[2])

Die kritische Betrachtung der vorliegenden, z. T. sehr widerspruchsvollen Angaben zwingt zu dem Schluß, daß die Erkenntnisse, die beim Studium der verdünnten Natriumsulfitlösungen gesammelt wurden, nicht einfach auf die konzentrierten Lösungen und die des Ammonsulfits zu übertragen sind. Die Klärung dieser Frage war Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## Arbeitsweise und Versuchsbedingungen

Bei Beginn der Versuche wurde eine Hempelpipette mit der Versuchslösung von Ammoniumsulfit gefüllt, diese mit Wasser gegen die Außenluft abgesperrt, aus einer Gasbürette ein abgemessenes Volumen (100 ccm) Luft zugegeben und die Pipette mit der Hand bestimmte Zeit geschüttelt. Hierbei stimmten die nach je 10 Min. dauerndem Schütteln ermittelten Werte unter vollkommen gleichen äußeren Reaktionsbedingungen schlecht überein. Auch durch langsame Steigerung der Sulfitkonzentration ließen sich einwandfreie Ergebnisse nicht erzielen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit von der Intensität des Schüt-

[1]) Vgl. Bräuer u. d'Ans, Anorg.-chem. Industrie 1877—1923.
[2]) Vgl. Biegelow u. Young, a. a. O.

telns abhängig war. Aus diesem Grunde mußte bei der Fortsetzung der Versuche das Schütteln mechanisiert werden.

Zwei nahezu gleich große Hempelpipetten mit unterem Abfluß wurden auf je einem der in der Gasanalyse gebräuchlichen Holzbänkchen aufmontiert, beide Bänkchen fest miteinander verbunden und mittels einer Holzleiste auf dem Tisch befestigt. Bänkchen und Leiste waren mit Scharnieren verbunden. Durch eine Exzenterscheibe konnte die ganze Apparatur mit einer Pleuelstange in schüttelnde Bewegung gebracht werden. Die Scheibe wurde mit einem Elektromotor betrieben, Geschwindigkeit und Intensität des Schüttelns ließen sich mit Hilfe eines Vorgeleges am Motor und eines Regulierwiderstandes in weiten Grenzen variieren. Zum Abschluß der Versuchslösungen gegen die Außenluft diente destilliertes Wasser. Die jeweils benötigten 100ccm Luft wurden in zwei untereinander übereinstimmenden Gasbüretten, je nach der $SO_2$- bzw. $NH_3$-Tension der Versuchslösung über NaOH oder $H_2SO_4$ von 20% Gehalt, abgemessen, und nach je 2,5, 5 usw. Minuten dauerndem Schütteln ergab sich der Verbrauch an Sauerstoff gasvolumetrisch. Die einzelnen Versuchsreihen wurden stets unter gleichen äußeren Bedingungen bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ausgeführt. Diese Methode gab genügend übereinstimmende Resultate.

Die Sättigung der Sulfitlösung mit Sauerstoff zerfällt in zwei Teilvorgänge, eine sehr schnelle Sättigung der Grenzschicht gegen die Gasphase und eine nur langsame Diffusion des gelösten $O_2$ in das Innere der Lösung. Die Lösungsgeschwindigkeit, also die in der Zeiteinheit gelöste Menge Sauerstoff, ist daher in hohem Maße abhängig von der Größe der Phasengrenzfläche. Mit steigender Intensität des Schüttelns wird bei dauernder Bespülung der Gefäßwände und durch Korrosion der Flüssigkeitsoberfläche die dem Luftvolumen dargebotene Grenzschicht vergrößert, der an Sauerstoff gesättigte Teil der Lösung mit dem ungesättigten Teil vermischt und die Diffusion bedeutend gefördert. Die Konzentration des Sauerstoffs in der Lösung ist ferner seinem Druck bzw. Partialdruck proportional. Daraus folgt, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Sulfits mit steigendem Sauerstoffdruck ansteigen oder mit wachsendem Verbrauch aus einem gegebenen Volumen Luft abfallen muß.

Diese kurzen Erörterungen waren nötig, weil hierzu die zitierten Angaben von Titoff und Vleß bezüglich der Auswirkung des Sauerstoffdruckes und seiner Konzentration auf die Oxydationsgeschwindigkeit im Widerspruch stehen. Unabhängig vom Sauerstoffdruck, damit also von der Sauerstoff-

konzentration in der Lösung, kann die Reaktionsgeschwindigkeit nur dann sein, wenn kleine Geschwindigkeiten gemessen werden, wenn also die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs in der Zeiteinheit geringer ist als seine Lösungsgeschwindigkeit. Biegelow sowie Milbauer und Pazourek haben anscheinend diese Verhältnisse zu wenig berücksichtigt und statt der Oxydationsgeschwindigkeit zuweilen die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs gemessen.

Bei der oben angegebenen Arbeitsmethode mußte das Schütteln so reguliert werden, daß die Lösung jederzeit als gesättigt an Sauerstoff anzusehen war. Diese Bedingung darf bei den meisten unserer vielen Versuche als erfüllt gelten; nur bei großen Reaktionsgeschwindigkeiten sind Ausnahmen möglich. Dies folgt aus unserer Beobachtung, daß bei Zusatz wachsender Mengen von $CoSO_4$ zu der Sulfitlösung die erzielte katalytische Beschleunigung der Reaktion oberhalb einer Grenze nicht mehr proportional war der Konzentration an Kobaltsalz.

Für jeden einzelnen Versuch wurde gleichzeitig ein Parallelversuch ausgeführt und nur bei befriedigender Übereinstimmung der Ergebnisse der Mittelwert als gültig angenommen. Die ermittelten Zahlenwerte stimmten im allgemeinen auf 0,2 ccm überein. Wenn die Abweichung bei zwei Parallelversuchen größer war als 0,5 ccm, so wurden die Versuche bis zur Übereinstimmung wiederholt bzw. die Fehlerquellen abgestellt. Die erzielte Genauigkeit war für den Zweck der Arbeit ausreichend und erlaubte in der großen Mehrzahl der untersuchten Fälle einen zuverlässigen Vergleich der einzelnen Ergebnisse.

Es kam bei unseren Versuchen nicht darauf an, die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zu messen, vielmehr war die Messung einer mittleren Geschwindigkeit unbedingt vorzuziehen. Der Vorteil dieser Arbeitsweise lag darin, daß auf störende Einflüsse, wie sie nach Untersuchungen an sehr verdünnten Lösungen zu befürchten standen, weniger zu rechnen war. Deswegen wurde eine Ammoniumsulfitlösung benutzt, welche mindestens 0,1 Mol $SO_2$ im Liter enthielt. Auf große Reinheit der auf ihre katalytischen Fähigkeiten untersuchten Mineralsalze wurde Wert gelegt, um nicht etwa durch eine unbewußt verwandte Kombination zweier oder mehrerer Katalysatoren zu falschen Schlüssen geführt zu werden.

Das angewandte Ammoniumsulfit wurde nach Röhrig[1])

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 227 (1888).

hergestellt, aus der Lösung mit Ammoniakgas in der Kälte ausgefällt, indessen erst nach erneutem Zuleiten von $SO_2$-Gas bis zur schwach sauren Reaktion abfiltriert. So gewonnen war das Sulfit fast frei von Sulfat und die Analysen stimmten meist scharf mit den für das $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$ berechneten Werten überein, das sich nach Röhrig durch besondere Beständigkeit an der Luft auszeichnet. Mit diesem Sulfit wurde ein größerer Vorrat etwa 40—45% Ammonsulfit enthaltender Lösung hergestellt, da nach Lumière und Seyewetz[1]) bereits Lösungen von 20% Gehalt gegen Luftsauerstoff beständig sind.

Vorsichtshalber haben wir die Sulfitlösung in einer dicht verschlossenen Wulffschen Flasche mit Ansaugbürette aufbewahrt und gegen die Außenluft mit einem System von Waschflaschen abgeschlossen, die der Reihe nach Wasser, alkalische Pyrogallollösung, Wasser und 40—45prozent. Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ enthielten. So aufbewahrt hielt sie ihren Titer auffallend konstant. Für jeden einzelnen Versuch wurden von der Sulfitlösung etwa 15 ccm benötigt. Bei der erst täglich, dann wöchentlich wiederholten Nachprüfung der Lösung war erst nach 5 Wochen eine so geringfügige Änderung des Gehalts festzustellen, daß diese noch innerhalb der jodometrischen Titrationsfehler lag. Kamen gelegentlich für eine Versuchsreihe größere Mengen Sulfit zur Verwendung, so haben wir diese Mengen von einem in gut paraffinierten Flaschen vorrätig gehaltenen kryst. Sulfit auf der Handwage schnell abgewogen und sofort in Wasser gelöst, da sich nach Hartog[2]) die Alkalisulfite im trocknen Zustande schneller oxydieren sollen als im feuchten. In den fraglichen Fällen waren die durch das rasche Abwägen und durch an der Luft erfolgte Oxydation bedingten Fehler angesichts der großen Gesamtkonzentration an Sulfit unerheblich. Die einzelnen Lösungen wurden mit destilliertem Wasser, die Ammoniaklösung durch Einleiten von käuflichem synthetischen $NH_3$ bereitet.

### Theorie über die Oxydation der schwefligen Säure

In voller Übereinstimmung zu gleich lautenden Angaben in der Literatur über die Oxydation der Alkalisulfite im allgemeinen haben wir gefunden, daß sich die wäßrige schweflige Säure nur langsam, etwas schneller das $(NH_4)HSO_3$ und schneller wieder als dieses das stöchiometrisch neutrale $(NH_4)_2SO_3$ an der Luft oxydieren.

Nimmt man hierbei den Standpunkt ein, daß die Sulfitionen der hauptsächlich oxydable Teil sind, so gelangt man zu folgender Vorstellung:

---

[1]) Bl. [3] **33**, 447 (1905).

[2]) Compt. rend. **104**, 1793 (1887).

In den wasserlöslichen Sulfiten, die an der Luft oxydiert werden, sind die Salze der beiden Formen

$$\text{I. } O{=}\overset{IV}{S}(OH)_2 \quad \text{bzw.} \quad (SO_3)H_2$$

$$\text{II. } H{-}\overset{VI}{S}(O_2)OH \quad \text{,,} \quad (HSO_3)H$$

zu erwarten. In der Lösung der freien schwefligen Säure herrscht vermutlich bei weitem die luftbeständige gesättigte asymmetrische Form II vor. Mit Beginn der Salzbildung wird das Gleichgewicht zugunsten der symmetrischen ungesättigten Form I verschoben, und schließlich kann diese in den neutralen oder alkalischen Salzlösungen überwiegen. Es ließ sich nun beobachten, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit progressiver Neutralisation der schwefligen Säure zunächst unerheblich anstieg; die Geschwindigkeit nahm dann bei der Neutralisation mit Ammoniak in der Nähe des Bisulfitäquivalenzpunktes meßbare Werte an, um bis ins ammoniakalische Gebiet fortlaufend zu wachsen.[1]) Die Umlagerung in dieser Richtung erfolgt also unter dem Einfluß der Konzentration an Hydroxylionen in der Lösung bzw. wurde gefördert durch fortlaufende Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration. Die hier beobachteten Erscheinungen sind den Tautomerieverhältnissen des Keto-Enolgleichgewichtes in der organischen Chemie an die Seite zu stellen. Der Einfluß von Wasserstoff- und Hydroxylion wurde bei den Sulfiten irrtümlich in einigen Arbeiten als rein katalytischer Effekt auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Natriumsulfits angesprochen. Doch ist die Enolisierung der schwefligen Säure nicht zu unterschätzen. Angesichts des jeweiligen Hydrolysengleichgewichts, das seinen Ausdruck in der alkalischen Reaktion auch des Ammonsulfits findet, tritt die alkalische Reaktion schon unterhalb des stöchiometrischen Äquivalenzpunktes ein. Hier kann die symmetrische Form I mit vierwertig ungesättigtem Schwefel im ammoniakalischen Medium überwiegen, während die asymmetrische praktisch verschwunden ist. In verdünnter Lösung ist das Ammonsulfit als praktisch vollkommen elektrolytisch dissoziiert anzusehen. Dem entspricht, daß die Oxydation in schwach ammoniakalischer verdünnter Lösung am schnellsten verläuft.

Diese ganze Betrachtung läßt sich jedoch nur schwer damit in Einklang bringen, daß nach unseren Messungen im Gebiet höherer Ammoniak-Konzentration die Oxydationsgeschwindigkeit des Ammoniumsulfits sehr stark abnehmen kann bis zu Oxydationswerten der freien schwefligen Säure (S. 361). Man ist daher berechtigt, auch in Rücksicht zu ziehen, daß nicht die $SO_3$-Ionen primär oxydabel sind (Analogie mit Nitritionen, Beständigkeit der kryst. festen Sulfite gegen Sauerstoff), sondern die undissoziierte schweflige Säure $H_2SO_3$ in irgend einer Form oder das Schwefeldioxyd selbst, welches infolge von Hydrolyse und Addendendissoziation der Sulfite stets vorhanden sein muß, und welches (ähnlich wie bei Hypochloriten) durch

[1]) Vgl. Raschig, Z. f. angew. Chem. 19, 1748 (1906).

die Gegenwart der schwefligsauren Salze bzw. der $SO_3$-Ionen stark oxydabel werden könnte. Damit ist die Steigerung der Oxydation im alkalischen Gebiet ebensogut zu erklären, wie bei Annahme der direkt oxydabeln $SO_3$-Ionen, dann das Maximum der Oxydationsgeschwindigkeit im alkalischen Gebiet und nun auch die Abnahme bei stärkerem Ammoniakzusatz, welcher das vorhandene freie Schwefeldioxyd bzw. die undissoziierte schweflige Säure schließlich fast vollständig in schwer oxydables Ammoniumsulfit bzw. in $SO_3$-Ionen verwandeln muß. Vielleicht haben beide Erklärungsweisen zugleich ihre Bedeutung.

## Die auf ihre katalytischen Eigenschaften untersuchten Stoffe und ihre Wirkungsweise

Bei den Versuchen haben wir zunächst bei konstanter Alkalität, gegeben durch Verwendung stöchiometrisch neutraler Lösung von 0,1 Mol $(NH_4)_2SO_3$ im Liter den Einfluß wachsender Mengen des jeweils zugesetzten Mineralsalzes studiert, dann dessen Konzentration konstant erhalten und der Lösung wachsende Mengen Ammoniak zugefügt. In der großen Mehrzahl der untersuchten Fälle wurde auch der Effekt im schwach sauren Gebiet zum Vergleich hinzugezogen.

Für die so ermittelten Zahlenwerte mußte angesichts ihrer Relativität eine geeignete Bezugsgröße gewählt werden. Es lag nahe, hierzu den Absorptionswert der 0,1 molaren „reinen" Sulfitlösung zu wählen: sein Wert wurde durch zahlreiche Versuche sichergestellt und gleichzeitig zur „Eichung" neu hergestellter Vorratslösungen benutzt. Die dann zugefügten Mengen der einzelnen Mineralsalze schwankten progressiv gesteigert oder vermindert in den Grenzen von $10^{-6}$ bis $10^{-3}$ Mol für je 500 ccm Lösung.

Nach ihrem individuellen Verhalten geschieden sind die untersuchten Stoffe in 3 Gruppen zu teilen:

1. in solche, die einen merklichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf nicht erkennen ließen. Es sind dies die Sulfate des Na, K, $NH_4$, Ag, Be, Mg, Zn, Cd, Ti, Tl und Uranyls, ferner das Selenit, Selenat, Tellurat und Molybdat des Ammoniums, $K_2CrO_4$, $Na_2WO_4$, $Na_2S_2O_3$, $Na[AuCl_4]$, $H_2[PtCl_6]$, $B(OH)_3$, $As_2O_3$, $Na_2HAsO_4$ und in Alkalien lösliche Kieselsäure, schließlich das käufliche kohlensaure Ammonium und Ammonbicarbonat, diese alle aber nur dann, wenn die Zusätze in den oben angegebenen Grenzen gehalten wurden.

2. Die zweite Gruppe umfaßt die anorganischen Salze, die zwar in verschiedenem Grade, aber immer-

hin einen positiven katalytischen Effekt zeigten, es sind dies die Sulfate von $Co^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und das $NH_4VO_3$. Abgesehen vom $NH_4VO_3$ enthalten diese wirksamen Salze Kationen, welche ihre Oxydationsstufe mehr oder minder leicht wechseln.

3. Behindert wurde die Reaktion von überschüssigen Wasserstoffionen, durch großen Überschuß an Hydroxylionen, durch Zusatz größerer Mengen Neutralsalz, dann endlich durch Schwefelalkalien.

Die Einwirkung der Neutralsalze ist zum Teil auf Verminderung der Sauerstoffkonzentration zurückzuführen.

### Der Wirkungsgrad der katalytisch aktiven Salze

Am meisten interessierten naturgemäß die als katalytisch wirksam erkannten Glieder der zweiten Gruppenteilung. Ihr Wirkungsgrad wurde bestimmt und ist im prozentualen Verhältnis der einzelnen in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Eine jeweils analog bereitete 0,1 molare Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ optimaler Alkalität absorbierte unter dem katalysierenden Einfluß der einzelnen Mineralsalze bei deren Konzentration von je $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol in 500 ccm Versuchslösung nach 2,5 Minuten aus einem Volumen von 100 ccm atmosphärischer Luft im Mittel in ccm $O_2$ bei einer Versuchstemperatur von 21—22°:

| | | |
|---|---|---|
| 1. $CoSO_4$ . . . | 15,1 ccm | 100,0 |
| 2. $FeSO_4$ . . . | 7,5 „ | 49,7 |
| 3. $NiSO_4$ . . . | 2,4 „ | 15,9 |
| 4. $CuSO_4$ . . . | 1,7 „ | 11,3 |
| 5. $Ce_2(SO_4)_3$ . . . | 1,6 „ | 10,6 |
| 6. $MnSO_4$ . . . | 1,3 „ | 8,6 |
| 7. $NH_4VO_3$ . . . | 1,2 „ | 7,9 |
| 8. ohne Zusatz . | 0,8 „ | 5,3 |
| 9. mit $10^{-3}$ g $K_2S$ | 0,3 „ | 2,0 |

Das Ergebnis weicht beträchtlich von dem ab, das bei den Untersuchungen über die Oxydation des $Na_2SO_3$ in reiner, stark verdünnter Lösung ermittelt wurde. Als spezifische Katalysatoren der Sulfitoxydation galten bisher die Kupfersalze; hier wurde deren Aktivität in Übereinstimmung mit den Angaben

von Milbauer und Pazourek nur relativ gering befunden. Wie bei der Oxydation einer stark verdünnten Lösung von $Na_2SO_3$ des $CuSO_4$, so nimmt hier das $CoSO_4$ bezüglich seiner Aktivität eine Sonderstellung ein. Die weitere Untersuchung erstreckt sich daher in erster Linie auf die maximale Aktivität der Kobaltsalze.

### Die optimalen Bedingungen der Aktivität der Kobaltsalze

#### a) Der Einfluß der H'- und OH'-Konzentration

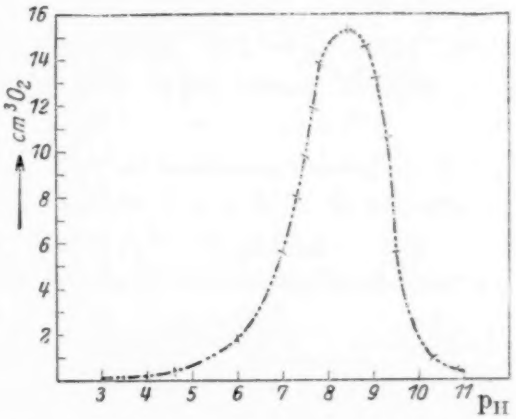
In einer Versuchsreihe wurde die Konzentration an Sulfit (0,05 Mol) und $CoSO_4$ ($3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol) für je 500 ccm konstant gehalten und die Konzentration an Ammoniak gesteigert. Der jeweilige $p_H$-Wert der Lösung wurde mit Hilfe des Folien-colorimeters von Lautenschläger in München bestimmt. Diese Bestimmung hat gegenüber anderen Verfahren den großen Vorteil, daß sie sehr schnell und nach einiger Übung mit verläßlichem Ergebnis ausgeführt werden kann.

Es ließ sich nun feststellen, daß die Konzentration an H'- bzw. OH'-Ionen in der Versuchslösung ihren Einfluß genau so auf den Reaktionsverlauf geltend macht bei Ammoniumsulfit-Lösungen ohne Zusätze, wie bei solchen Lösungen mit beschleunigend wirkenden Katalysatoren. Die Oxydation der freien $H_2SO_3$ verläuft auch nach Zusatz von $CoSO_4$ sehr träge; die Geschwindigkeit änderte sich unterhalb des Bisulfitäquivalenzpunktes kaum merklich und nahm erst oberhalb dessen meßbare Werte an. Bereits unterhalb des stöchiometrischen Neutralpunktes, $p_H = 7{,}8$, stieg sie stark an, erreichte oberhalb dessen bei $p_H = 8{,}4$ bis 8,6 ein ausgeprägtes Maximum und fiel oberhalb dieses Punktes bei weiter gesteigerter $NH_3$-Menge auffallend stark ab. Etwa bei $p_H = 11$ ist die Geschwindigkeit auf den Wert im sauren Gebiet gesunken. Werden die für diese Versuchsreihe ermittelten Zahlenwerte in ein Koordinatensystem eingetragen, in dem die Ordinate die nach 2,5 Min. Schüttelns erzielte Absorption an Sauerstoff in Kubikzentimetern, die Abszisse die für die einzelnen Versuchslösungen colorimetrisch ermittelten $p_H$-Werte angibt, so entsteht nachstehendes Kurvenbild (Fig. 1), in dem die eingetragenen

Zahlenwerte das Mittel aus mehreren Parallelversuchen bedeuten.

Je 500 ccm Lösung mit 0,00517 g $CoSO_4$

| g $NH_3$ in 500 ccm Sulfitlösung | $p_H$ | In 2,5′ absorb. $O_2$ |
|---|---|---|
| — | 3,0 (±0,2) | 0,1 ccm |
| — | 4,6 | 0,4 „ |
| — | 6,0 | 1,7 „ |
| — | 7,0 | 5,6 „ |
| — | 7,3 | 8,0 „ |
| — | 7,5 | 9,8 „ |
| — | 7,7 | 11,9 „ |
| — | 7,8 | 13,8 „ |
| 0,0618 g | 8,4 | 15,3 „ |
| 0,1235 g | 8,8 | 14,6 „ |
| 0,2471 g | 9,0 | 13,2 „ |
| 0,4942 g | 9,3 | 10,6 „ |
| 0,9884 g | 9,5 | 5,6 „ |
| 2,471 g | 10,3 | 0,9 „ |
| 4,942 g | 10,8 | 0,4 „ |




Abhängigkeit der Wirkung des Kobaltsalzes auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Ammonsulfits (0,1 Mol) vom $p_H$-Wert der Lösung

Fig. 1

Aus dieser graphischen Darstellung folgt, daß die Angabe von Vleß, dem Kobaltsalz kämen katalytische Fähigkeiten bei der Oxydation in ammoniakalischer Lösung nicht zu, bei der Oxydation des $(NH_4)_2SO_3$ unter den hier betrachteten Bedingungen nicht zutrifft.

### b) Die Bedeutung der Kobaltkomplexsalze bei der Oxydation des Ammoniumsulfits

Bei allen Messungen ergab sich, daß das $CoSO_4$ seine hellrote Farbe der Lösung mitteilt, solange diese sauer ist; in schwach ammoniakalischer Lösung ohne Sulfit erschien der Farbton der Lösung beim Schütteln mit Luft blauviolett und nach Zusatz von Ammonsulfit braun. Die Intensität der Braunfärbung war in der stöchiometrisch neutralen Lösung des $(NH_4)_2SO_3$ geringer als im schwach oder stark ammoniakalischen Gebiet. Die maximale katalytische Wirkung des Kobaltsalzes trifft ziemlich zusammen mit Beginn der stärksten Braunfärbung der kobalthaltigen Ammoniumsulfit-Lösungen beim Vergleich der an $CoSO_4$ äquimolaren Lösungen.

Daß die Lösungen der gelbbraunen Kobalt–Ammoniakkomplexe keine Spur von gewöhnlichem Kobaltsalz mit $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen enthalten, folgt aus ihrem Verhalten gegen Schwefelammonium, welches mit $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen sofort eine Fällung von Schwefelkobalt gibt, aber mit jenen Kobalt–Ammoniakkomplexen nur allmählich unter Bildung von Schwefelkobalt reagiert.

Braune Sulfito–Kobalt–Ammoniakate sind durch die Arbeiten von Vortmann[1]), K. A. Hofmann[2]), A. Werner[3]) u. a. bekannt geworden, und wir haben nun einige reine Kobaltkomplexsalze auf ihre katalytische Wirkung geprüft:

| | |
|---|---|
| 1. $[Co(NH_3)_4(CO_3)_2]SO_4 . 3H_2O$ | Carbonatotetrammonkobaltsulfat[4]) |
| 2. $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 . 3H_2O$ | Roseokobaltsulfat[5]) |
| 3. $[Co_2O_2(NH_3)_{10}](SO_4)_2 . 3$ od. $4H_2O$ | Oxypentammonkobaltsulfat[6]) |
| 4. $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]NH_4 . 3H_2O$ | Disulfitotetrammon-ammonium-kobaltiat[7]) |

Diese Komplexsalze wurden in genau äquivalenten Mengen statt des $CoSO_4$ den sonst gleichen Versuchslösungen zugesetzt.

---

[1]) Ber. **22**, 2634 (1889).
[2]) Ber. **34**, 3860 (1902); Z. f. anorg. Chem. **16**, 383 (1898).
[3]) Z. f. anorg. Chem. **16**, 412 (1898).
[4]) Z. f. anorg. Chem. **2**, 281 (1892).
[5]) Z. f. anorg. Chem. **2**, 296 (1892).
[6]) Monatsh. f. Chem. **6**, 416 (1885).
[7]) Z. f. anorg. Chem. **16**, 412 (1898).

Dabei ließ sich eine Reaktionsbeschleunigung stets feststellen. Der katalytische Wirkungswert der einzelnen Komplexsalze war jedoch sehr verschieden. Die Oxyverbindung Nr. 3 äußerte den größten Effekt, fast gleich dem des $CoSO_4$ selbst. Dieses Verhalten folgt aus der fast momentanen Zersetzung, die der Komplex Nr. 3 beim Lösen in Wasser erleidet. Die für die anderen Komplexe gefundenen Werte waren für jedes einzelne Salz verschieden. Rein äußerlich konnte man an der Färbung der Versuchslösung erkennen, ob der Komplex erhalten blieb oder nicht. Blieb die rote Farbe auch in der Ammoniumsulfitlösung erhalten, wie bei dem Roseosulfat Nr. 2, so zeigte der Komplex die geringste Beschleunigung. Im einzelnen wurde eine Sauerstoffabsorption erzielt, die zwischen 5,6 und 14,2 ccm in 2,5 Minuten lag, während unter genau gleichen Versuchsbedingungen unter dem katalytischen Einfluß von $CoSO_4$ 14,8 ccm $O_2$ absorbiert wurden. Eine Veränderung der Ammoniakkonzentration hatte denselben Einfluß wie bei Verwendung von $CoSO_4$. Von Einfluß war ferner, ob im Meßgefäß das feste Komplexsalz erst in viel ammoniakalischem Wasser gelöst und der Lösung dann erst die benötigte Menge Sulfitlösung zugefügt wurde oder umgekehrt. Wurde die konzentrierte $(NH_4)_2SO_3$-Lösung zu den in wenig Wasser aufgeschlemmten Krystallen zugegeben, so trat momentan sichtbarer Umsatz ein; die roten Krystalle lösten sich unter Braunfärbung der Lösung. Auch das Erwärmen der Flüssigkeit bei der Lösung der Krystalle der Komplexsalze bewirkte eine Steigerung des katalytischen Effektes. Es äußern also alle hier untersuchten Komplexsalze je nach ihrer Stabilität gegen Ammoniak, Sauerstoff und Ammonsulfit eine verschiedene Wirkung. Der katalytische Effekt ist bei dem braunen Sulfitokobaltiak Nr. 4 und bei allen den Komplexen, die mit Ammoniumsulfit braune Lösungen geben, am stärksten. Daraus folgt mit Sicherheit, daß die Kobaltoionen eine nur geringe Wirkung haben, während die braunen Sulfito-Ammoniakkomplexe des Kobalts, welche sich aus Kobaltosulfat, Ammoniak, Sauerstoff und Ammoniumsulfit leicht bilden, die gesteigerte Wirkung ausüben. Da diese Sulfitokomplexe sowohl gegen Sauerstoff als auch gegen schweflige Säure recht beständig sind, so kann man sich kaum vorstellen, wie die

Katalyse etwa durch Wechsel in der Zwei- und Dreiwertigkeit des Kobalts zustande kommen könnte. Vermutlich ist die spezifische Wirkung einem einzelnen bestimmten Sulfito–Kobalt–Komplexsalz nicht zuzuschreiben, sondern einer Mischung von Komplexsalzen, welche intermediär mit Sauerstoff superoxydartige Addukte geben, oder Sauerstoffmoleküle bzw. Hydroperoxyd an Stelle von Ammoniak- bzw. Sulfitogruppen im Kobaltikomplex aufgenommen haben.

### c) Der Einfluß der Konzentration des Kobaltsalzes

Bei Steigerung der Kobaltsalzmenge (als $CoSO_4$ zugefügt) ist die Geschwindigkeit der Reaktion in ammoniakalischer Lösung schließlich sehr groß und kaum noch meßbar; die Sauerstoffabsorption kommt der einer alkalischen Pyrogallol-Lösung gleich. Im einzelnen ergaben sich bei einer Versuchstemperatur von 20° nach je 2,5 Minuten dauerndem Schütteln nachstehende Werte, wieder ausgedrückt durch die erzielte Volumenabnahme.

| | |
|---|---|
| Sulfit ohne katalytischen Zusatz . . . | 0,7 ccm $O_2$ in 2,5 Min. |
| + $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ Mol $CoSO_4$ in 500 ccm | 2,7 „ „ „ 2,5 „ |
| $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ „ „ „ „ „ | 5,8 „ „ „ 2,5 „ |
| $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ „ „ „ „ „ | 10,2 „ „ „ 2,5 „ |
| $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ „ „ „ „ „ | 14,9 „ „ „ 2,5 „ |
| $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ „ „ „ „ „ | 20,8 „ „ „ 2,5 „ |

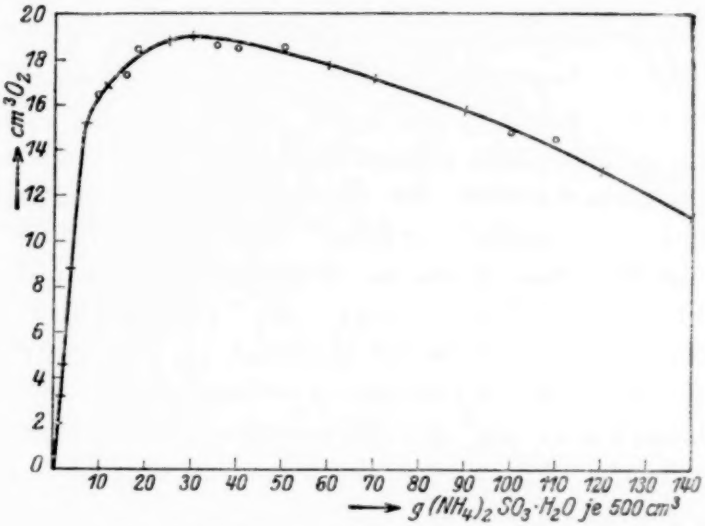
Einfluß der $CoSO_4$-Konzentration

Die untere Grenze der Nachweisbarkeit der katalytischen Wirkung lag tiefer, unter den hier betrachteten Bedingungen etwa bei $10^{-9}$ Mol $CoSO_4$ in 500 ccm, doch sind diese Werte unsicher.

Es wurde nun für jede der einzelnen in der Tabelle angeführten $CoSO_4$-Konzentrationen die Alkalität der Lösung durch Zusatz von Ammoniak verändert; dabei ergab sich, daß für alle hier angeführten Kobaltkonzentrationen innerhalb der Versuchsfehler das Optimum bei derselben $NH_3$-Konzentration von $p_H = 8$ bis 9 lag. Ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Konzentrationen an $CoSO_4$ und $NH_3$ war nicht zu ermitteln.

### d) Der Einfluß der Sulfitkonzentration

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Konzentration des $CoSO_4$ konstant auf $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol je 500 ccm Lösung, die Alkalität der Lösung angenähert auf dem optimalen Wert $p_H = 8{,}4$ bis 8,6 gehalten und die Sulfitkonzentration von 0,0005 molar bis auf 2,0 molar gesteigert. Ein absolut genaues Einstellen des optimalen $p_H$-Wertes auf weniger als 0,2 Einheiten war nach den Versuchsergebnissen unnötig. Bei einer Versuchstemperatur von 18—19° wurde gefunden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit innerhalb eines Konzentrationsbereiches von




Einfluß wachsender Sulfitkonzentration; $CoSO_4$ konstant $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol
Fig. 2

Null bis etwa $^1/_{10}$ Mol $(NH_4)_2SO_3$ außerordentlich stark, fast proportional der Konzentration ansteigt, dann nur noch langsam wächst und etwas unterhalb von einer 0,5 molaren Sulfitlösung ein allerdings wenig ausgeprägtes Maximum erreicht. Bei weiterer Vergrößerung der Sulfitkonzentration erleidet dann die Geschwindigkeit einen zwar langsamen, aber kontinuierlichen Abfall. Werden die ermittelten Werte wieder als Mittelwerte in ein Koordinatensystem eingezeichnet, so ergibt sich, wenn die Ordinate die nach 2,5 Minuten langem Schütteln absorbierten ccm $O_2$, die Abszisse die Sulfitkonzentration in Gramm je 500 ccm Lösung angibt, obenstehendes Diagramm (Fig. 2)

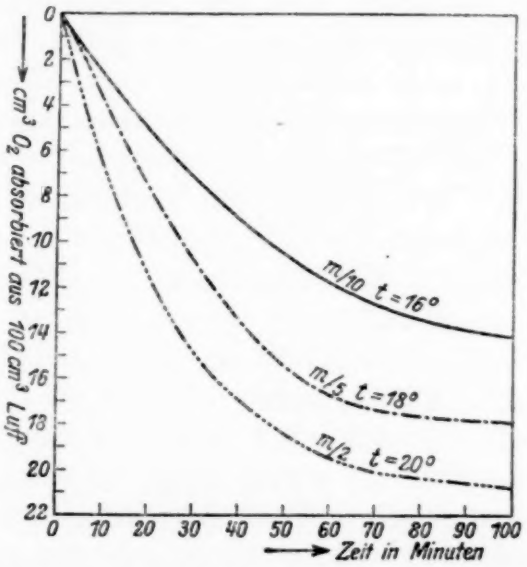
Die Mengen Ammonsulfit beziehen sich auf Gramm Monohydrat.

Wie aus dem Verlauf dieser Kurve hervorgeht, müssen sich bei diesem Vorgang durch Erhöhung der Sulfitkonzentration zwei Effekte überlagern. Der erste steile Anstieg des linken Kurvenastes steht in voller Übereinstimmung zu den Forderungen der chemischen Kinetik; mit Steigerung der Sulfitkonzentration muß die Reaktionsgeschwindigkeit ständig, oberhalb einer gewissen Konzentration zwar langsamer, aber bis zu einem Grenzwert aufsteigen. Hierzu steht der Kurvenabfall im Widerspruch. Wie oben bereits abgeleitet wurde, muß die Reaktionsgeschwindigkeit weiter von der Konzentration des Sauerstoffs in der Lösung abhängig sein. Mit steigender Salzkonzentration nimmt dessen Löslichkeit ab. Im ersten Teil der Kurve macht sich diese Abnahme zunächst weniger bemerkbar. Bei weiterer Steigerung der Sulfitkonzentration wird der Einfluß auf die Löslichkeit des $O_2$ größer. Schließlich müssen sich beide Einflüsse die Wage halten; das wird in dem beobachteten Maximum der Fall sein. Wenn dann die Geschwindigkeit entsprechend dem Kurvenverlauf abnimmt, so muß notwendigerweise oberhalb des Maximums der Einfluß der gesteigerten Sulfitkonzentration auf die Verringerung der Löslichkeit des $O_2$ überwiegen. Nun steigt aber die Konzentration an $SO_3''$ ebensowenig sprunghaft an, wie sich die Löslichkeit des Sauerstoffs bei kontinuierlicher Steigerung der Sulfitmenge sprunghaft verringert; beide ändern sich nur allmählich, also muß auch der Kurvenabfall allmählich erfolgen, wie es das Diagramm klar wiedergibt. Das Kurvenmaximum liegt bei etwa 0,5 molar. Soll eine konzentrierte Lösung von Sulfit oxydiert werden, so ist der reaktionsverlangsamende Einfluß der Konzentration zu kompensieren, das könnte nach obigen Überlegungen nur durch Steigerung des Sauerstoffdruckes erfolgen. Obwohl also das Oxydationsoptimum für eine etwa 0,5 molare Ammonsulfitlösung (30 g Sulfit in 500 ccm) gefunden wurde, haben wir weiterhin eine 0,1 molare Lösung für die vergleichenden Untersuchungen benutzt, um mit den voraufgegangenen Versuchen vergleichsfähige Werte zu erhalten.

### e) Die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck

Im letzten Abschnitt wurde der Kurvenabfall oberhalb des Maximums bei der Betrachtung verschiedener Sulfitkonzentrationen auf die Verringerung der Löslichkeit des Sauerstoffs und damit auf dessen Konzentration in der Lösung zurückgeführt. Untersuchungen über die Löslichkeit von Luftsauerstoff in $(NH_4)_2SO_3$-Lösungen bei wechselnden Konzentrationen und verschiedenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur sind nicht bekannt, doch haben meist Ammoniumsalze stärkeren Einfluß auf die Sauerstofflöslichkeit als die anderen Alkalisalze. Unter Berücksichtigung des spezifischen Absorptionskoeffizienten verschiedener Salzlösungen ist die Konzentration des Sauerstoffs annähernd proportional seinem Partialdruck.

Verwendet: reine Ammonsulfitlösungen ohne katalytische Zusätze; gemessen: die nach je 10 Minuten aus 100 ccm Luft absorbierten ccm $O_2$; Sulfitkonzentration 0,1, 0,2 und 0,5 molar.




Die Absorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch Ammonsulfitlösungen.

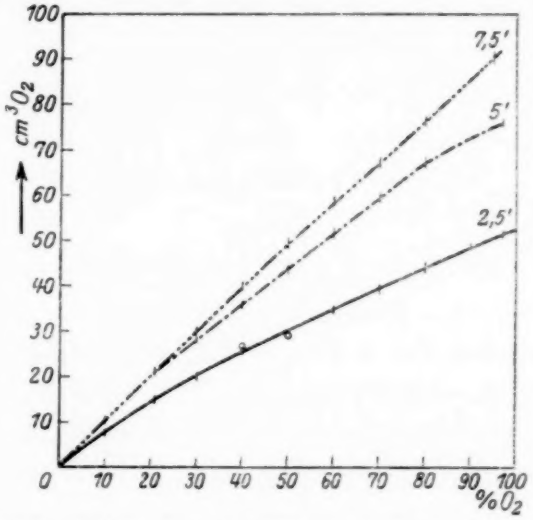
Fig. 3

Wir haben eine $(NH_4)_2SO_3$-Lösung ohne Zusatz eines Katalysators mit 100 ccm Luft bis zur völligen Absorption des Sauerstoffs

geschüttelt und innerhalb bestimmter Zeitintervalle die erzielte Volumenabnahme ermittelt. Wäre die Oxydationsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration unabhängig, so müßte bei graphischer Auswertung der Resultate die Geschwindigkeitskurve ungefähr geradlinig verlaufen. In Wirklichkeit fällt sie aber, wie erwartet, asymptotisch ab, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob zur Absorption eine m/2- oder m/10-Sulfitlösung verwandt wird.

Eine Konzentrationsänderung an Sulfit kann hierfür nicht verantwortlich gemacht werden, denn 20,9 ccm $O_2$ von 20° und 760 mm Druck können noch nicht 8% einer 0,1 molaren $(NH_4)_2SO_3$-Lösung oxydieren und entsprechend weniger bei Verwendung einer 0,5 molaren Lösung. Die Krümmung der Kurve ist aber bereits deutlich, wenn etwa 50% des vorhandenen Sauerstoffs absorbiert sind, sein Partialdruck also auch auf die Hälfte gesunken ist. Zur Deutung dieser Beobachtung läßt sich demnach die bewirkte Konzentrationsänderung an Sulfit nach den Ergebnissen der Untersuchung über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Sulfitkonzentration nicht heranziehen, wie aus der Kurve (Fig. 2) zu entnehmen ist. Dieselbe Lösung zeigt beim Schütteln mit anderen 100 ccm Luft annähernd dieselben Absorptionswerte. Nach diesen Betrachtungen ist die Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck abhängig. Zum weiteren experimentellen Beweis wurde eine Reihe von Stickstoff–Sauerstoffgemischen hergestellt und die aus diesen von einer 0,1 molaren $(NH_4)_2SO_3$-Lösung unter dem Einfluß von $3{,}3.10^{-5}$ Mol $CoSO_4$ in 500 ccm absorbierten ccm $O_2$ gemessen. Werden die so erhaltenen Zahlen wieder graphisch ausgewertet, so ergeben sich folgende Kurven (Fig. 4). Die Ordinate gibt die nach 2,5, 5 und 7,5 Minuten absorbierten ccm $O_2$, die Abszisse die prozentische Zusammensetzung der einzelnen Gasgemische an. Versuchstemperatur 19—20°. Die Oxydationsgeschwindigkeit steigt hier mit steigendem Partialdruck des Sauerstoffs in der Gasphase ungefähr diesem proportional an, wenigstens anfangs. Daß die Proportionalität bei hohem Sauerstoffgehalt nicht mehr ganz erfüllt ist, muß auf die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit infolge fortschreitender Verminderung der Sulfitkonzentration zurückgeführt werden.

Hier könnte der Einwurf gemacht werden, daß die beobachtete Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit als Folge der durch die Erhöhung des Sauerstoffdruckes bedingten vergrößerten Lösungsgeschwindigkeit anzusehen sei. Hieraus müßte dann aber weiter die Folgerung gezogen werden, daß die Lösungen vorher entgegen der betonten Voraussetzung nicht als an Sauerstoff gesättigt anzusehen wären. Daß diese Sättigung




Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck bei konstanter Konzentration an $CoSO_4$ ($3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol) und Sulfit (0,1 Mol) in 500 ccm Lösung

Fig. 4

mit Sauerstoff in der großen Mehrzahl aller untersuchten Fälle erfüllt war, ist nach den bisherigen Resultaten und nach unserer Versuchsanordnung durchweg anzunehmen, wenigstens angenähert. Nun konnte der Nachweis dafür auch experimentell erbracht werden. Je eine 0,1 molare Sulfitlösung optimaler Alkalität, die im 1. Fall keinen katalytisch wirksamen Zusatz, im 2. Falle $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol $CoSO_4$, im 3. Falle $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol $FeSO_4$ in je 500 ccm enthielt, wurde zunächst mit 100 ccm Luft 2,5 Min. geschüttelt, und die Volumenabnahme festgestellt. Sodann wurden vollkommen analoge Lösungen genau so mit 100 ccm 97 prozent. Sauerstoff behandelt und wieder die Volumenabnahme in Kubikzentimetern bestimmt. Die Versuchstemperatur war konstant 23°. Die Sulfitlösung ohne Zusatz absorbierte in 2,5 Minuten 0,8 ccm $O_2$ aus den 100 ccm Luft. Sie mußte

unter allen Umständen an Sauerstoff gesättigt sein. Wäre sie es nicht gewesen, so hätte durch erhebliche Steigerung der Schüttelgeschwindigkeit sich eine meßbar größere Oxydationsgeschwindigkeit erreichen lassen; diesbezügliche Versuche ergaben jedoch keine Zunahme. Die Lösung war also an $O_2$ gesättigt. Hier ist das Resultat wiedergegeben und dabei die mit der Steigerung des Partialdruckes des Sauerstoffs von 0,21 (I) auf 0,97 (II) Atmosphären erzielte Geschwindigkeitssteigerung:

| | I | II | Verhältnis I : II |
|---|---|---|---|
| Sulfit ohne katalyt. Zusatz | 0,8 ccm | 2,6 ccm | 1 : 3,25 |
| $+3{,}3.10^{-5}$ Mol $CoSO_4$ | 14,9 „ | 51,0 „ | 1 : 3,40 |
| $+3{,}3.10^{-5}$ Mol $FeSO_4$ | 7,7 „ | 25,9 „ | 1 : 3,36 |

Hieraus geht hervor, daß die Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck tatsächlich abhängig ist. Die Steigerung des Partialdruckes von 0,21 auf 0,97 Atmosphären bewirkt in allen drei Fällen eine Steigerung der Geschwindigkeit von der gleichen Größenordnung. Daraus folgt aber weiter, daß dann ebenso wie bei der Sulfitlösung selbst, die Voraussetzung der Sättigung der Lösung mit Sauerstoff auch bei der katalytischen Beschleunigung der Reaktion erfüllt war. Die geringfügige Abweichung der Zahlen für die Steigerung der Geschwindigkeit ist auf Versuchsfehler zurückzuführen. Als letzter Einwurf hiergegen könnte versucht werden, jene Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit (vgl. S. 369) auf die mit wachsendem Partialdruck vermehrte Lösungsgeschwindigkeit des $O_2$ zurückzuführen. Diese ist aber unter den betrachteten Versuchsbedingungen nicht erheblich und für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kaum verantwortlich zu machen. Wäre für die Geschwindigkeitssteigerung nur die Lösungsgeschwindigkeit, nicht aber die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration maßgebend, so dürfte sich bei Vergrößerung der $CoSO_4$-Konzentration unter sonst vollkommen analogen Bedingungen eine Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit nicht erreichen lassen; denn die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs ist unter gegebenen Bedingungen für Druck und Temperatur eine konstante Größe, wenn alle sonstigen Versuchsbedingungen ebenfalls konstant bleiben.

Wir haben nun die Konzentration der Lösungen $(NH_4)_2SO_3$ und $NH_3$ (optimale Alkalität) konstant erhalten bei einem Sauerstoffdruck von 0,97 Atmosphären zu Beginn der einzelnen Versuche, die Konzentration an $CoSO_4$ hingegen in den Grenzen von $3{,}3.10^{-5}$ bis $3{,}3.10^{-3}$ Mol für je 500 ccm Lösung fortlaufend gesteigert und die nach 2,5 Minuten von den einzelnen Lösungen absorbierten ccm $O_2$ gemessen. Für eine Versuchstemperatur von 22—23° beobachteten wir die aus der Tabelle ersichtliche Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit von etwa 45%, wenn die Konzentration an $CoSO_4$ von $3{,}3.10^{-5}$ auf $3{,}3.10^{-3}$ Mol für je 500 ccm, also auf das hundertfache gesteigert wurde.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,00517 g | ($3{,}3.10^{-5}$ Mol) | $CoSO_4$ | je | 500 ccm | . . | 50,7 ccm | $O_2$ |
| 2. | 0,01034 g | | „ | „ | „ | . . | 54,2 | „ | „ |
| 3. | 0,02585 g | | „ | „ | „ | . . | 58,1 | „ | „ |
| 4. | 0,0517 g | | „ | „ | „ | . . | 61,7 | „ | „ |
| 5. | 0,2585 g | | „ | „ | „ | . . | 69,0 | „ | „ |
| 6. | 0,517 g | ($3{,}3.10^{-3}$ Mol) | „ | „ | „ | . . | 73,4 | „ | „ |

Damit ist also die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und seiner dadurch festgelegten Konzentration in den einzelnen Lösungen nachgewiesen.

### f) Einflüsse der Versuchstemperatur

Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Temperatur war mit der hier benutzten Methode nicht gut zu messen. Es können nur die beobachteten Einflüsse innerhalb der Schwankungen der Zimmertemperatur von 16—27° wiedergegeben werden. Trotz der bestehenden Unsicherheiten sollen hier eine Reihe von Mittelwerten aus den vielen Messungen gebracht werden. Sie geben die von einer 0,1 molaren Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ optimaler Alkalität unter dem katalytischen Einfluß von $3{,}3.10^{-5}$ Mol $CoSO_4$ in 500 ccm in 2,5 Minuten absorbierten ccm $O_2$ aus 100 ccm Luft wieder:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 16—17° . . . . | 13,7 ccm | $O_2$ | ± 0,4 | ccm |
| 18—19° . . . . | 14,3 | „ | ± 0,5 | „ |
| 20—21° . . . . | 14,7 | „ | ± 0,3 | „ |
| 22—23° . . . . | 15,0 | „ | ± 0,2 | „ |
| 24—25° . . . . | 15,4 | „ | ± 0,2 | „ |
| 26—27° . . . . | 15,6 | „ | ± 0,3 | „ |

Mit steigender Versuchstemperatur steigt also die Geschwindigkeit an; die von 10° Temperatursteigerung erzielte Zunahme steht aber nicht in voller Übereinstimmung mit der Regel von van't Hoff, die für je 10° eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 1,4—7fache aus der Erfahrung ableitet, während hier im extremsten Fall nur eine Steigerung auf das 1,2fache eintritt. Sie ist aber durchaus von der sonst beobachteten Größenordnung und läßt sich den anderen Ausnahmen von jener allgemeinen Regel an die Seite stellen.[1]) Mit Erhöhung der Temperatur nimmt gleichzeitig die Löslichkeit des $O_2$ ab; daraus folgt, daß der anormale Temperaturkoeffizient der Reaktion mindestens zum Teil dem Einfluß der Sauerstoffkonzentration zuzuschreiben ist.

### Die katalytische Aktivität der Kobaltsalze in Kombination mit anderen Stoffen

Die folgenden Versuche hatten zum Ziel, durch Kombination von katalytisch wenig wirksamen Mineralsalzen mit dem Kobaltsulfitokomplex eine markante Steigerung des katalytischen Effektes zu suchen. Wir haben zuerst bei konstant erhaltener Konzentration an $(NH_4)_2SO_3$, $NH_3$ und $CoSO_4$ den Versuchslösungen in weiten Grenzen variierte Mengen eines anderen Mineralsalzes zugesetzt, sodann die Konzentration des Mineralsalzes konstant erhalten und diesem sehr kleine Mengen $CoSO_4$, mit Spuren beginnend, wachsend bis zur Äquivalenz der Lösung bezüglich beider zugefügt, schließlich die Konzentration beider konstant erhalten und die Alkalität durch Zusatz wachsender Mengen Ammoniak in weiten Grenzen geändert. Alle oben (S. 359) genannten anorganischen Körper wurden mit dem $CoSO_4$ kombiniert. Leider blieb das erwartete Ergebnis in allen untersuchten Fällen aus. Ein Zusatz kleiner Mengen eines dieser Körper hatte mit wenigen Ausnahmen auf den katalytischen Wirkungsgrad der Kobaltsulfitokomplexe keinen merklichen Einfluß, solange die zugesetzten Mengen sich in der Größenordnung $10^{-7}$ bis $10^{-6}$ Mol auf $3{,}3.10^{-9}$ Mol $CoSO_4$, alles bezogen auf 500 ccm Lösung, bewegten. Im allgemeinen waren Einflüsse erst zu beobachten,

[1]) Vgl. Wieland u. Franke, Ann. Chem. **464**, 131 (1928).

wenn das zugesetzte Mineralsalz im Überschuß ($>3{,}3.10^{-5}$ Mol) vorhanden war; dann trat zumeist eine geringe Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Bei entsprechender Steigerung des Zusatzes an $FeSO_4$ zu $3{,}3.10^{-5}$ Mol $CoSO_4$ war eine geringe Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit zu bemerken. Selbst bei der Kombination 1 Mol $CoSO_4$ + 1 Mol $FeSO_4$ waren die festgestellten Zahlenwerte weit entfernt, auch nur einen Anschein von Additivität der Einzeleffekte erkennen zu lassen. Wenn auch das Ziel dieser zahlreichen Einzelversuche nicht erreicht wurde, so boten diese doch in anderer Beziehung mancherlei Interessantes.

Für das Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung war eine allerdings nur geringe katalytische Aktivität beobachtet worden. Bei der Kombination mit dem $CoSO_4$ in wechselndem Äquivalenzverhältnis ließ sich stets eine Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität des Kobaltkomplexsalzes feststellen, die sich bei Steigerung der $CuSO_4$-Menge bis zur vollständigen Behinderung auswirkte. Bereits Spuren von $CuSO_4$ machten sich auf $CoSO_4$-Konzentrationen von der Größenordnung $10^{-7}$ bis $10^{-6}$ Mol merklich geltend, während solche von $10^{-5}$ Mol und darüber, alles auf 500 ccm Lösung bezogen, sich gegen solche Einflüsse als ziemlich unempfindlich erwiesen.

Eine Versuchsreihe über den reaktionshindernden Einfluß des $CuSO_4$ ergab bei einer Versuchstemperatur von 23° für eine 0,1 molare ammoniakalische Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ folgende ccm $O_2$, die nach 2,5 Minuten aus 100 ccm Luft im Mittel absorbiert wurden:

| | | |
|---|---|---|
| 1. | $(NH_4)_2SO_3$ ohne katalys. Zusatz . . . | 0,9 ccm |
| 2. | + $3{,}3.10^{-5}$ Mol $CuSO_4$ . . . . | 1,9 „ |
| 3. | + $3{,}3.10^{-5}$ „ $CoSO_4$ . . . . | 15,2 „ |
| 4. | + je $3{,}3.10^{-5}$ „ $CuSO_4 + CoSO_4$ . | 2,7 „ |

Bei einer Konzentration von $3{,}3.10^{-4}$ Mol $CoSO_4$ wurde unter sonst vollkommen analogen Versuchsbedingungen bei einem Äquivalenzverhältnis des $CoSO_4$ zum gleichzeitig zugesetzten $CuSO_4$ von 10:0 bis 10:10 die Reaktionsgeschwindigkeit im üblichen Maß gemessen in nachstehender Weise vermindert:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. | Sulfit ohne katalytischen Zusatz . . | 0,8 ccm | $O_2$ |
| 2. | + $CoSO_4$ : $CuSO_4$ 10 : 0 . . . | 20,7 „ | „ |
| 3. | 10 : Spuren . | 20,5 „ | „ |
| 4. | 10 : 1 . . . | 19,5 „ | „ |
| 5. | 10 : 2 . . . | 16,3 „ | „ |
| 6. | 10 : 4 . . . | 10,3 „ | „ |
| 7. | 10 : 6 . . . | 8,2 „ | „ |
| 8. | 10 : 8 . . . | 3,9 „ | „ |
| 9. | 10 : 10 . . . | 3,6 „ | „ |

In beiden Fällen wurde also durch äquimolare Mengen $CuSO_4$ die mit dem $CoSO_4$ erzielte katalytische Beschleunigung der Reaktion nahezu kompensiert, und nur das vorhandene $CuSO_4$ schien seiner Konzentration entsprechend die Reaktion zu katalysieren. Diese Ergebnisse waren sehr überraschend. Auch Kaliumchromat beeinträchtigte die katalytische Aktivität der Kobaltkomplexe bei Zusatz wachsender Mengen ganz ähnlich. Die Aktivität wurde durch Zusatz von $6{,}6.10^{-4}$ Mol $K_2CrO_4$ zu einer $3{,}3.10^{-5}$ Mol $CoSO_4$ enthaltenden 0,1 molaren ammoniakalischen Sulfitlösung völlig aufgehoben. Man könnte versuchen, wenigstens den Einfluß des $CuSO_4$ mit der Verschiebung der Konzentration an freiem $NH_3$ in der Versuchslösung zurückzuführen, doch wäre damit der ausgeprägte Charakter der Reaktionshinderung nicht zu erklären. Durch Erhöhung der Konzentration der Lösung an freiem $NH_3$ ließ sich die negative katalytische Wirkung des $CuSO_4$ nicht kompensieren. Vielleicht wäre an die Entstehung eines Komplexes aus $CoSO_4$ und $CuSO_4$ zu denken unter Mitwirkung von $NH_3$ und $(NH_4)_2SO_3$ oder $(NH_4)_2SO_4$. Für die Wirkung des $K_2CrO_4$ könnte ein Kobaltchromat in Frage kommen.

Es ergab sich ferner, daß solche Substanzen, die für sich einen katalytischen Effekt nicht äußerten, und in geringen Mengen zugesetzt den des Kobaltkomplexes nicht merklich beeinflußten, dann stets einen negativen Einfluß hatten, wenn sie das Kobalt ganz oder teilweise als Niederschlag ausfällten. Hierzu ist vor allem der Einfluß von Schwefelalkali zu erwähnen.

Als Sekundärerscheinung ist die Verminderung der Oxydationsgeschwindigkeit anzusehen, die bei Zugabe großer Mengen von Neutralsalzen, Sulfaten der Alkalien, beobachtet wurde. Der reaktionsverlangsamende Einfluß der Neu-

tralsalze ist in erster Linie auf die Verringerung der Löslichkeit des Sauerstoffs infolge der erhöhten Salzkonzentration zurückzuführen (vgl. S. 366). Sodann werden Änderungen in der Zusammensetzung der Kobaltkomplexe, z. B. in Richtung der Bildung von stabilen Roseokobaltsulfaten, erfolgen. Bei Verwendung von äquimolaren Lösungen von $Na_2SO_4$ und $K_2SO_4$ war der Effekt nahezu gleich groß; etwas stärker wurde die Oxydationsgeschwindigkeit durch $(NH_4)_2SO_4$ beeinträchtigt.

Wurde das in den Versuchslösungen vorhandene freie $NH_3$ durch das käufliche kohlensaure Ammoniak ersetzt, so war der beobachtete Einfluß bezüglich der Alkalität nicht anders als bei Verwendung von Ammoniaklösung selbst. Eine merkliche Beschleunigung oder Behinderung der Reaktion trat zunächst nicht ein; der Einfluß größerer Mengen dürfte dieselben Ursachen haben, wie beim $(NH_4)_2SO_4$, neben der Beeinflussung der Alkalität der Lösung. Ebenso hatte der Zusatz kleiner Mengen $NH_4HCO_3$ keinen merklichen Einfluß. Größere Mengen Bicarbonat wirkten ähnlich wie Ammoncarbonat. Besondere Einflüsse irgendwelcher Art waren bei beiden nicht festzustellen. Die Kobaltkomplexe sind als Katalysatoren gegen Verunreinigungen usw. auffallend unempfindlich, so auch gegen kleine Mengen Glycerin.

Eine 0,1 molare Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ haben wir bei einem Gehalt von $3{,}3.10^{-5}$ Mol $CoSO_4$ in 500 ccm mit wachsenden Mengen Glycerin versetzt. Bei 16—17° Versuchstemperatur ergaben sich folgende Zahlen:

| | Glycerin | Nach 2,5′ |
|---|---|---|
| 1. 0,1 mol. $(NH_4)_2SO_3$ + $3{,}3.10^{-5}$ Mol $CoSO_4$ | — | 13,8 ccm $O_2$ |
| 2. desgl. | +0,0009 g | 13,8 „ „ |
| 3. desgl. | 0,0045 g | 13,7 „ „ |
| 4. desgl. | 0,009 g | 13,5 „ „ |
| 5. desgl. | 0,045 g | 13,3 „ „ |
| 6. desgl. | 0,09 g | 12,9 „ „ |
| 7. desgl. | 6,0 g | 8,5 „ „ |
| 8. desgl. | 12,0 g | 4,3 „ „ |

Zersetzungsprodukte des Glycerins scheinen indes erheblich größeren Einfluß zu haben.

### Einfluß von Kobaltkomplexsalzen auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Lösungen von $Na_2S_2O_3$ und Alkalisulfid

Unter Einhaltung völlig analoger Versuchsbedingungen konnte die Oxydationsgeschwindigkeit des $Na_2S_2O_3$ gasvolumetrisch nicht erfaßt werden. Durch Zusatz wachsender Mengen $CoSO_4$ und unter weitgehender Variation der Alkalität der Versuchslösung war eine meßbare Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu erreichen. Schwefelalkali oxydiert sich meßbar schnell. Der Zusatz von $CoSO_4$ bewirkte nur eine geringfügige Beschleunigung, die wohl in erster Linie auf der Bildung des leichter oxydablen, fein verteilten CoS beruhte.